



UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA

Departamento de Ingeniería de Materiales y Fabricación

**“Líquidos iónicos como lubricantes de contactos
polímero-metal. Preparación y propiedades
de las primeras dispersiones de líquidos
iónicos y de nanopartículas en
polímeros”**

José Sanes Molina

2008



UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA

Departamento de Ingeniería de Materiales y Fabricación

**PROGRAMA DE DOCTORADO:
TECNOLOGÍAS INDUSTRIALES**

**“Líquidos iónicos como lubricantes de contactos
polímero-metal. Preparación y propiedades
de las primeras dispersiones de líquidos
iónicos y de nanopartículas en
polímeros”**

TESIS DOCTORAL

Presentada por: José Sanes Molina.

Dirigida por: Dr. Francisco José Carrión Vilches

Dra. María Dolores Bermúdez Olivares

Cartagena, 2008



UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA

Comisión de Doctorado

D-11

AUTORIZACIÓN DE LA PRESENTACIÓN DE LA TESIS DOCTORAL
POR LOS DIRECTORES

D. Francisco José Carrión Vilches y D^a. María Dolores Bermúdez Olivares, Profesores Doctores del Área de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica en el Departamento de Ingeniería de los Materiales y Fabricación

A U T O R I Z A N:

La presentación de la Tesis Doctoral titulada “Líquidos iónicos como lubricantes de contactos polímero-metal. Preparación y propiedades de las primeras dispersiones de líquidos iónicos y de nanopartículas en polímeros”, realizada por D. José Sanes Molina, bajo nuestra dirección y supervisión, en el Departamento de Ingeniería de Materiales y Fabricación, y que presenta para la obtención del grado de Doctor por la Universidad Politécnica de Cartagena.

En Cartagena, a 11 de Marzo de 2008

LOS DIRECTORES DE TESIS

Fdo.: Francisco José Carrión Vilches

Fdo.: María Dolores Bermúdez Olivares



UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA

Comisión de Doctorado

D-12

AUTORIZACIÓN DE LA PRESENTACIÓN DE LA TESIS DOCTORAL
POR EL DEPARTAMENTO RESPONSABLE

D./D^a. Ginés Martínez Nicolás, Director del Departamento de Ingeniería de Materiales y Fabricación

INFORMA:

Que la Tesis Doctoral titulada “Líquidos iónicos como lubricantes de contactos polímero-metal. Preparación y propiedades de las primeras dispersiones de líquidos iónicos y de nanopartículas en polímeros”, ha sido realizada por D. José Sanes Molina, bajo la dirección y supervisión de D. Francisco José Carrión Vilches y D^a. María Dolores Bermúdez Olivares y que el Departamento ha dado su conformidad para que sea presentada ante la Comisión de Doctorado.

En Cartagena, a 12 de Marzo de 2008

EL DIRECTOR DEL DEPARTAMENTO

Fdo.: Ginés Martínez Nicolás

Agradecimientos

Deseo expresar mi más sincero agradecimiento a todas las personas e instituciones que han hecho posible la elaboración de esta tesis doctoral:

A los Dres. Francisco José Carrión Vilches y María Dolores Bermúdez Olivares, directores de esta Tesis Doctoral, por su incansable dedicación, consejo y estímulo. Sin su ayuda y conocimientos esta tesis no hubiera sido posible.

A los Dres. Ginés Martínez Nicolás, Ana Eva Jiménez Ballesta y Juan José Cervantes Martínez, por su colaboración y consejo que han sido imprescindibles en este trabajo.

A todos y cada uno de los miembros del Departamento de Ingeniería de Materiales y Fabricación, y en especial a D. Fernando Ródenas Moncada, por todo el ánimo y la ayuda prestada.

A la Dra. Cristina Almansa, técnico de la unidad de Microscopía Electrónica de Transmisión del Servicio de Instrumentación Científica de la Universidad de Alicante y a Isidro Ibarra y Alberto Alcolea del Servicio de Apoyo a la Investigación Tecnológica de la Universidad Politécnica de Cartagena, por la ayuda y el interés que han mostrado en todo momento.

Al Prof. Witold Brostow y a su grupo del laboratorio de Polímeros Avanzados y Materiales Optimizados (LAPOM) de la Universidad del Norte de Texas, por su inestimable colaboración en los ensayos de microrayado.

Al Ministerio de Educación y Ciencia y a la Fundación Séneca por la financiación de este trabajo gracias a los proyectos de investigación MAT2002-03947, MAT2005-00067 y 00447/PI/04.

*A mi padre y a
mis mujeres.*

Resumen

Los líquidos iónicos (LI) son fluidos de altas prestaciones con un amplio rango de estabilidad térmica que encuentran numerosas aplicaciones en ingeniería. Aunque se han utilizado como lubricantes de contactos metal-metal, metal-cerámico y cerámico-cerámico, en este trabajo presentamos el primer estudio acerca del empleo de los líquidos iónicos como lubricantes puros en contactos polímero/acero. Se ha comprobado la eficacia de los líquidos iónicos para reducir los coeficientes de fricción y las tasas de desgaste en una variedad de contactos acero/polímero y en un amplio rango de temperaturas, incluyendo condiciones criogénicas.

Como aditivos de polímeros, se han obtenido las primeras dispersiones de líquidos iónicos en polímeros termoplásticos y termoestables y se han determinado sus propiedades térmicas, mecánicas y tribológicas. Se ha estudiado el efecto del contenido de líquido iónico en las propiedades tribológicas de las nuevas dispersiones y su influencia sobre los mecanismos de desgaste mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y microanálisis (EDS).

Las nuevas dispersiones muestran valores de fricción y desgaste más bajos que los polímeros puros. Esta reducción de fricción y desgaste puede llegar a superar el 79%.

Para ciertos polímeros termoplásticos como poliestireno y poliamida 6, las nuevas dispersiones preparadas muestran valores de fricción y desgaste inferiores a los obtenidos cuando se utiliza el líquido iónico puro como lubricante externo del par acero/polímero.

Se han utilizado nanopartículas de óxido de cinc como aditivos de policarbonato con el fin de mejorar su resistencia al desgaste. Se han obtenido distintas dispersiones con contenido variable de nanopartículas y se ha estudiado el efecto de la concentración de óxido de cinc en las propiedades térmicas, mecánicas y tribológicas. Se ha comprobado que cuando dichas nanopartículas se modifican mediante la adición de un líquido iónico, se obtienen nuevos nanocomposites polímero-líquido iónico-nanopartícula con propiedades tribológicas mejoradas.

Finalmente, para entender los procesos que tienen lugar en la interfase nanopartícula-líquido iónico, se han estudiado las interacciones entre las nanopartículas y el líquido iónico. Los cambios superficiales, morfológicos y estructurales se han caracterizado mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM), microanálisis (EDS), análisis de superficie (XPS) y difracción de rayos X (XRD). Los resultados ponen de manifiesto la importancia de la influencia de las condiciones del proceso sobre la estabilidad del anión presente en el líquido iónico.

Abstract

Room-temperature ionic liquids (ILs) are high performance fluids that stand out because of a wide range of functional properties and exhibit a great potential for engineering applications. Although they have been employed as lubricants in metal-metal, metal-ceramic and ceramic-ceramic contacts, in this thesis we present the first study about the use of ILs as pure lubricants in polymer/steel contacts. The tests have established the efficacy of the ILs to reduce friction coefficient and wear rates in a variety of kinds of contacts, and criogenic to high temperature performance.

Novel dispersions of ILs in polymers have been obtained with epoxy resin and thermoplastics as matrix. Therefore, the thermal, mechanical and tribological properties of the materials have studied and are discussed in the present thesis. Furthermore, the contents of ILs in the polymer matrix have been studied in relation to the tribological properties using Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersive X-Ray Spectrometry (EDS), the wear mechanisms that operated in the contacts were established. The novel dispersions showed a reduction in the friction coefficient and wear in comparison with neat polymers, reaching in some cases a decrease of 79%.

In the case of thermoplastics such as polystyrene and polyamide 6, the new dispersions showed a reduction in friction coefficient and wear in the same range as that of the ILs when used as external lubricants in the steel/polymer contact.

In addition nanoparticles of zinc oxide were used to obtain polycarbonate based nanohybrids with the purpose of improving the tribological properties. Novel nanohybrids of zinc oxide and modified zinc oxide were obtained. The mechanical, thermal and tribological properties were studied. The results of experiments clearly demonstrated that the use of ILs modifies the shape and size of the ZnO nanoparticles, increasing the tribological properties of the novel nanohybrids.

Different techniques such as EDS, Transmission Electron Microscopy (TEM), X-Ray Diffraction (XRD) and X-Ray Photoelectron Spectrometry (XPS) were used to examine and establish the surface interactions and mechanism that operated between ILs and ZnO. In summary, the results reveal the importance of the processing parameters on the stability of the nature of the anion in the ILs.

Índice

Abreviaturas y Símbolos	i
I. Planteamiento y objetivos	1
1.1. Planteamiento general.....	1
1.2. Objetivos	2
II. Introducción.....	3
2.1. Polímeros	3
2.1.1. Introducción	3
2.1.2. Clasificación de los polímeros.....	4
2.1.3. Resinas epoxi	4
2.1.3.1. Propiedades de las resinas epoxi.....	5
2.1.3.2. Aplicaciones de las resinas epoxi.....	6
2.1.4. Poliestireno	7
2.1.4.1. Propiedades del poliestireno	7
2.1.4.2. Aplicaciones del poliestireno.....	9
2.1.5. Poliamidas	9
2.1.5.1. Propiedades de las poliamidas.....	10
2.1.5.2. Aplicaciones de las poliamidas.....	11
2.1.6. Policarbonato.....	12
2.1.6.1. Propiedades del policarbonato.....	13
2.1.6.2. Aplicaciones del policarbonato.....	14
2.1.7. Aditivos de polímeros	14
2.1.7.1. Aditivos antidesgaste.....	16
2.2. Líquidos Iónicos (LI).....	18
2.2.1. Introducción	18
2.2.2. Propiedades de los líquidos iónicos.....	20
2.2.3. Aplicaciones de los líquidos iónicos en ingeniería	23
2.2.4. Propiedades lubricantes de los líquidos iónicos	25
2.2.4.1. Introducción	25
2.2.4.2. Líquidos iónicos como lubricantes de metales o cerámicos.....	26
2.2.5. Criotribología.....	26
2.3. Tribología de polímeros	27
2.3.1. Fricción de polímeros contra metales	27
2.3.1.1. Área real de contacto.....	27

2.3.1.2. Efecto de la carga sobre el coeficiente de fricción.....	27
2.3.1.3. Efecto de la velocidad	28
2.3.1.4. Efecto de la temperatura.....	30
2.3.2. Desgaste en polímeros.....	30
2.3.2.1. Mecanismos de desgaste de polímeros	32
2.3.2.1.1. Desgaste abrasivo.....	32
2.3.2.1.2. Desgaste adhesivo	32
2.3.2.1.3. Desgaste por fatiga.....	33
2.3.2.1.4. Desgaste de polímeros con lubricación	33
2.3.3. Resistencia al rayado	34
2.3.4. Lubricación de polímeros	35
2.3.4.1. Lubricación con cristales líquidos iónicos.....	36
2.3.5. Tribología de dispersiones de cristales líquidos en polímeros.....	39
2.3.6. Estudios de empleo de líquidos iónicos en polímeros	41
2.3.7. Tribología de materiales nanoestructurados de matriz polimérica	42
2.3.7.1. Tribología de nanocomposites de matriz termoplástica con nanopartículas de óxidos	42
2.4. Líquidos iónicos en nanotecnología.....	46

III. Materiales y Métodos Experimentales

3.1. Materiales utilizados en la experimentación	49
3.1.1. Polímeros.....	49
3.1.1.1. Resina epoxi.....	49
3.1.1.2. Poliestireno	50
3.1.1.3. Poliamida 6.....	51
3.1.1.4. Policarbonato.....	51
3.1.2. Punzones de acero	52
3.1.3. Anillos de acero	53
3.1.4. Líquidos iónicos	54
3.1.4.1. LI1	55
3.1.4.2. LI2	57
3.1.4.3. LI3	58
3.1.4.4. LI4	60
3.1.4.5. LI5	62
3.1.4.6. LI6	63
3.1.5. Nanopartículas de óxido de cinc.....	65
3.2. Equipos empleados en la experimentación.....	65
3.2.1. Equipos empleados para la obtención de probetas.....	66
3.2.1.1. Molino	66
3.2.1.2. Horno	67

3.2.1.3. Empastilladora metalográfica.....	67
3.2.1.4. Prensa	67
3.2.1.5. Extrusora.....	67
3.2.1.6. Máquina de inyección.....	69
3.2.2. Equipos usados para acondicionamiento probetas.....	72
3.2.2.1. Pulidora metalográfica.....	72
3.2.2.2. Rugosímetro	72
3.2.2.3. Cámara climática	73
3.2.2.4. Cortadora de precisión.....	73
3.2.3. Equipos utilizados en técnicas de caracterización.....	73
3.2.3.1. Calorímetro diferencial de barrido	73
3.2.3.2. Termobalanza	74
3.2.3.3. Analizador dinámico-mecánico	74
3.2.3.4. Espectrofotómetro infrarrojo	75
3.2.3.5. Espectrofotómetro ultravioleta-visible	76
3.2.3.6. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.....	77
3.2.3.7. Microscopía óptica.....	77
3.2.3.8. Microscopía electrónica de barrido	78
3.2.3.9. Microscopía electrónica de transmisión	79
3.2.3.10. Microscopía de fuerza atómica	79
3.2.3.11. Difractómetro de rayos X.....	79
3.2.4. Equipos empleados en técnicas de ensayo.....	80
3.2.4.1. Durómetro	80
3.2.4.2. Máquina universal de ensayos	80
3.2.4.3. Tribómetros	81
3.2.4.3.1. Tribómetro punzón sobre disco Implant Sciences Corporation.....	81
3.2.4.3.2. Tribómetro punzón sobre disco Microtest	81
3.2.4.3.3. Tribómetro para ensayos segmento-anillo	83
3.2.4.4. Equipo de ensayos de rayado.....	84
3.2.4.5. Analizador de imagen.....	85
3.2.4.6. Perfilómetro.....	85
3.3. Procedimiento experimental.....	85
3.3.1. Obtención de probetas.....	86
3.3.1.1. Probetas de resina epoxi	86
3.3.1.1.1. Probetas para ensayos tribológicos.....	86
3.3.1.1.2. Probetas para ensayos mecánicos	87
3.3.1.2. Probetas de poliestireno.....	90
3.3.1.2.1. PS puro y dispersiones de LI1 (<3% en peso) en PS.....	90
3.3.1.2.2. Probetas de dispersiones de LI1 (>3% en peso) en PS	91

3.3.1.3. Probetas de PA6 y de nuevas dispersiones PA6+LI4	93
3.3.1.4. Probetas de policarbonato	93
3.3.1.4.1. Probetas de PC puro.....	94
3.3.1.4.2. Probetas de nuevas nanodispersiones de ZnO en PC.....	95
3.3.1.4.3. Probetas de nuevas dispersiones de ZnO y LI4 en PC	95
3.3.2. Técnicas de caracterización.....	95
3.3.2.1. Caracterización fisicoquímica.....	96
3.3.2.1.1. Calorimetría de barrido diferencial (DSC).....	96
3.3.2.1.2. Análisis termogravimétrico (TGA).....	98
3.3.2.1.3. Análisis dinámico-mecánico (DMA)	98
3.3.2.1.4. Espectroscopía infrarroja (IR).....	100
3.3.2.1.5. Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-V).....	100
3.3.2.1.6. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	101
3.3.2.2. Caracterización estructural.....	102
3.3.2.2.1. Microscopía óptica.....	102
3.3.2.2.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	103
3.3.2.2.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	104
3.3.2.2.4. Microscopía de fuerza atómica (AFM)	105
3.3.2.2.5. Difracción de rayos X.....	106
3.3.3. Técnicas de ensayo.....	107
3.3.3.1. Ensayos mecánicos	107
3.3.3.1.1. Ensayos de dureza.....	107
3.3.3.1.2. Ensayo de tracción.....	108
3.3.3.1.2.1. Probetas.....	109
3.3.3.1.2.2. Curvas tensión-deformación	109
3.3.3.1.2.3. Resultados del ensayo de tracción	111
3.3.3.2. Determinación de los coeficientes de fricción estático y dinámico en ausencia de desgaste	114
3.3.3.2.1. Procedimiento de medida	114
3.3.3.3. Ensayos tribológicos.....	115
3.3.3.3.1. Ensayos tribológicos punzón sobre disco	116
3.3.3.3.1.1. Determinación de los coeficientes de fricción.....	116
3.3.3.3.1.2. Determinación del volumen de desgaste.....	116
3.3.3.3.2. Ensayos tribológicos segmento-anillo	117
3.3.3.3.2.1. Determinación de los coeficientes de fricción.....	117
3.3.3.3.2.2. Determinación de la tasa de desgaste.....	118
3.3.3.3.3. Ensayos de rayado.....	118
3.3.3.4. Ensayos tribológicos en resina epoxi (RE)	119
3.3.3.4.1. Ensayos con lubricación	119
3.3.3.4.2. Ensayos en seco	119
3.3.3.5. Ensayos tribológicos en poliestireno (PS)	120

3.3.3.5.1. Ensayos con lubricación	120
3.3.3.5.2. Ensayos en seco	121
3.3.3.6. Ensayos tribológicos de poliamida 6 (PA6)	121
3.3.3.6.1. Ensayos con lubricación	122
3.3.3.6.2. Ensayos en seco	122
3.3.3.7. Ensayos tribológicos en policarbonato (PC)	123
3.3.3.7.1. Ensayos tribológicos punzón sobre disco	123
3.3.3.7.1.1. Ensayos punzón sobre disco con lubricación	124
3.3.3.7.1.2. Ensayos punzón sobre disco en seco	124
3.3.3.7.2. Ensayos tribológicos segmento-anillo.....	125
3.3.3.7.3. Ensayos de rayado	125
IV. Discusión de resultados	127
4.1. Resina epoxi	128
4.1.1. Efecto de la adición de líquido iónico en el mecanismo de curado de la resina.....	128
4.1.2. Microscopía electrónica de barrido. Criofractura.....	130
4.1.3. Propiedades mecánicas de las nuevas dispersiones	132
4.1.3.1. Dureza	132
4.1.3.2. Resistencia a la tracción	132
4.1.4. Propiedades térmicas de las nuevas dispersiones	133
4.1.5. Propiedades dinámico-mecánicas	133
4.1.6. Propiedades tribológicas de las nuevas dispersiones de LI en resina epoxi	136
4.1.6.1. Coeficientes de fricción estático y dinámico en ausencia de desgaste	136
4.1.6.2. Ensayos de fricción y desgaste con lubricación externa.....	138
4.1.6.3. Ensayos de fricción y desgaste en seco.....	140
4.1.6.3.1. Efecto de la concentración de LI1 sobre las propiedades tribológicas de las nuevas dispersiones de resina epoxi.....	140
4.2. Poliestireno.....	143
4.2.1. Criofractura	143
4.2.2. Durezas de las nuevas dispersiones de poliestireno	146
4.2.3. Efecto del contenido de líquido iónico en las propiedades térmicas de poliestireno	146
4.2.4. Propiedades tribológicas de las nuevas dispersiones de poliestireno	147
4.2.4.1. Coeficientes de fricción estático y dinámico en ausencia de desgaste	147
4.2.4.2. Ensayos punzón sobre disco con lubricación externa	148
4.2.4.2.1. Ensayos fricción en contactos PS/LI1/AISI 52100.....	148
4.2.4.2.2. Ensayos fricción en contactos PS/LI1/AISI 316L	150
4.2.4.3. Ensayos punzón sobre disco en seco de las nuevas dispersiones de PS+LI1	153

4.3. Poliamida 6. Nueva dispersión PA6+3%LI4.....	156
4.3.1. Criofractura.....	156
4.3.2. Propiedades mecánicas.....	157
4.3.3. Propiedades térmicas.....	158
4.3.4. Propiedades dinámico-mecánicas.....	158
4.3.5. Propiedades tribológicas.....	161
4.3.5.1. Ensayos de fricción en ausencia de desgaste.....	161
4.3.5.2. Ensayos con lubricación externa.....	162
4.3.5.2.1. Ensayos de PA6 contra AISI 316L con lubricación por LI4 a temperatura ambiente.....	162
4.3.5.2.2. Influencia de la temperatura.....	164
4.3.5.3. Propiedades tribológicas de la nueva dispersión PA6+3%LI4.....	166
4.3.5.3.1. Ensayos a temperatura ambiente.....	166
4.3.5.3.2. Influencia de la temperatura.....	167
4.4. Policarbonato.....	171
4.4.1. Nuevas dispersiones de nanopartículas de ZnO en policarbonato.....	172
4.4.1.1. Criofractura.....	172
4.4.1.2. Propiedades mecánicas.....	174
4.4.1.3. Propiedades térmicas.....	175
4.4.1.4. Propiedades dinámico-mecánicas.....	176
4.4.2. Efecto del líquido iónico en la estructura y propiedades térmicas de los nanocomposites de PC-ZnO.....	178
4.4.2.1. Criofractura.....	178
4.4.2.2. Propiedades térmicas.....	179
4.4.3. Propiedades tribológicas de PC a temperatura variable.....	180
4.4.3.1. Ensayos en seco a temperatura variable.....	180
4.4.3.2. Ensayos con lubricación a temperatura ambiente.....	182
4.4.3.3. Ensayos de lubricación con LI4 a temperatura variable.....	184
4.4.4. Propiedades tribológicas de las nuevas dispersiones de ZnO en policarbonato.....	185
4.4.4.1. Ensayos punzón sobre disco.....	185
4.4.4.1.1. PC puro y modificado con ZnO contra acero AISI 52100.....	185
4.4.4.1.2. PC puro y modificado con ZnO contra acero AISI 316L.....	186
4.4.4.2. Ensayos segmento-anillo.....	187
4.4.4.3. Ensayos de rayado.....	189
4.4.4.3.1. Efecto de la velocidad bajo carga progresiva creciente.....	189
4.4.4.3.2. Estudio de la resistencia en ensayos de multirayado.....	193
4.4.4.3.2.1. Efecto del número de rayados.....	193
4.4.4.3.2.2. Efecto de la carga.....	195
4.4.4.3.2.3. Efecto de la velocidad.....	196
4.4.4.3.3. Estudio del efecto de la orientación.....	199

4.4.5. Efecto del líquido iónico en las propiedades tribológicas de las dispersiones de ZnO en policarbonato	203
4.4.6. Interacciones entre las nanopartículas de ZnO y el líquido iónico LI4	204
4.4.6.1. Estabilidad térmica	204
4.4.6.2. Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-V)	205
4.4.6.3. Análisis superficial	206
4.4.6.4. Estudio mediante TEM y EDS.....	208
4.4.6.5. Estudio mediante difracción de rayos X	213
V. Conclusiones y perspectivas futuras.....	215
5.1. Conclusiones	215
5.2. Perspectivas futuras.....	217
VI. Bibliografía	219
6.1. Análisis de la bibliografía empleada	233
6.2. Publicaciones derivadas de la Tesis	234

Abreviaturas y Símbolos

ε	Deformación real
ϕ	Función de trabajo
ϵ	Constante dieléctrica
λ	Longitud de onda
μ	Coefficiente de fricción
μ_d	Coefficiente de fricción dinámico
μ_s	Coefficiente de fricción estático
σ	Tensión nominal
ABS	Acrilonitrilo-butadieno-estireno
AFM	Microscopía de fuerza atómica
B.E	Energía de ligadura
CL1	Cloruro de <i>n</i> -dodecilamonio
CL2	4-4'-dibutilazobenceno
CONH	Grupo amida
C/S	Número de cuentas por segundo
d	Anchura de la huella de desgaste
DGEBA	Digliciléter del bisfenol A
DMA	Análisis dinámico-mecánico
DSC	Calorimetría de barrido diferencial
E	Módulo de elasticidad o de Young
E'	Módulo de almacenamiento
E''	Módulo de pérdida
E _B	Energía de enlace
EDS	Espectrometría de rayos X por energías dispersivas
E _k	Energía cinética
FT-IR	Espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier
GCA	Dispositivo de enfriamiento con gas
HR	Humedad relativa
HRC	Dureza Rowell C
HV	Dureza Vickers
k	Factor de desgaste
L/D	Relación longitud/diámetro husillo
LDPE	Polietileno de baja densidad
LI	Líquido Iónico
LI1	Tetrafluoroborato de 1-etil, 3-metilimidazolio
LI2	Tetrafluoroborato de 1-hexil, 3-metilimidazolio

LI3	Tetrafluoroborato de 1-octil, 3-metilimidazolio
LI4	Hexafluorofosfato de 1-hexil, 3-metilimidazolio
LI5	Trifluorometanosulfonato de 1-etil, 3-metilimidazolio
LI6	Tosilato de 1-etil, 3-metilimidazolio
LPV	Condiciones límite de presión x velocidad
LVDVT	Transformador diferencial variable lineal
MFR	Índice de fluidez
MW	Peso molecular
m/z	Relación masa-carga
NH	Grupo amino
OH	Grupo hidroxilo
PA6	Poliamida 6
PA6+LI4	Dispersiones de LI4 en poliamida 6
PBT	Polibutilentereftalato
PC	Policarbonato
PC+ZnO	Dispersiones de nanopartículas de ZnO en policarbonato
PC+ZnO+LI4	Dispersiones de ZnO y LI4 en policarbonato
PCTFE	Policlorotrifluoretileno
Pd	Profundidad de penetración
PE	Polietileno
PEEK	Poliéter-étercetona
PES	Poliétersulfona
PET	Polietilentereftalato
PF	Resina fenol-formaldehído
PFPE	Perfluoropoliéter
PI	Poliimida
PMMA	Polimetilmetacrilato
POM	Polióxido de metileno
PP	Polipropileno
PPESK	Poliftalacinona éter sulfona cetona
PPS	Polisulfuro de fenileno
PS	Poliestireno
PS+LI1	Dispersiones de LI1 en poliestireno
PTFE	Politetrafluoroetileno
PV	Presión x velocidad
PVC	Policloruro de vinilo
PVDC	Policloruro de vinilideno
r	Radio esférico del punzón
R	Radio de giro del punzón
R _a	Rugosidad media

RE	Resina epoxi
RE+LI1	Dispersiones de LI1 en resina epoxi
Ref.	Referencia bibliográfica
Rh	Profundidad residual
RHEED	Difracción de electrones de alta energía en incidencia rasante
SAN	Estireno-acrilonitrilo
SBR	Estireno-butadieno
SEM	Microscopía electrónica de barrido
Tan δ	Tangente de pérdida
Td	Temperatura de descomposición
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
Tg	Temperatura de transición vítrea
TGA	Análisis termogravimétrico
UV-V	Espectroscopía ultravioleta-visible
W	Volumen de desgaste
XPS	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X
XRD	Difracción de rayos X
ZnO	Nanopartículas de óxido de cinc
ZnO-LI	Nanopartículas de ZnO funcionalizadas con líquido iónico

I. Planteamiento y objetivos

I. Planteamiento y objetivos

1.1. Planteamiento general

La importancia económica de la tribología está empezando a ser valorada gracias a los numerosos estudios [1] que ponen de manifiesto que la correcta aplicación de los conocimientos tribológicos actuales y la inversión en investigación y desarrollo en esta disciplina supondrían un ahorro de alrededor del 1,4% del producto interior bruto de los países desarrollados. De este ahorro, aproximadamente un 20% se atribuye a la lubricación.

En el momento actual, deben tenerse en cuenta además otros aspectos críticos de la tribología como son los medioambientales. La importancia de la compatibilidad medioambiental y de la toxicidad va a determinar la producción, usos y reciclaje o desecho de lubricantes, grasas, polímeros, metales y materiales de ingeniería en general.

Los lubricantes actualmente utilizados, incluidos los sintéticos, pueden tener un impacto considerable en el entorno. Las legislaciones cada vez más restrictivas en protección de suelos, contaminación de aguas y biocompatibilidad están haciendo que resulten atractivos materiales y lubricantes que de otro modo no serían económicamente viables. Sin embargo, es necesario un gran esfuerzo de investigación en este campo.

Por otra parte, tecnologías hasta hace poco reservadas a aplicaciones aeroespaciales se están empezando a aplicar a mecanismos y procesos industriales. De esta manera, el comportamiento tribológico de los materiales a bajas temperaturas o criotribología aparece como un campo de investigación que es necesario explorar en mayor profundidad, particularmente para materiales cuyas propiedades dependen tan marcadamente de la temperatura como son los polímeros.

La disponibilidad comercial de nuevos materiales en forma de nanopartículas así como de nuevos tipos de fluidos avanzados, ha abierto recientemente nuevas posibilidades para su aplicación en tribología.

Es en este marco general en el que se inscribe la presente tesis doctoral, en la que se estudia el uso de fluidos iónicos, que son líquidos a temperatura ambiente, como lubricantes y como aditivos de polímeros con el fin de reducir la fricción y el grado de desgaste de los mismos cuando deslizan contra metales [2].

El desarrollo de nuevas tecnologías muchas veces motivado por cuestiones tales como la reducción de la contaminación medioambiental comentada anteriormente, hace que se creen continuamente nuevas necesidades de materiales resistentes al desgaste que no pueden ser cubiertas por los materiales metálicos convencionales.

Aunque la fricción y el desgaste de los materiales no metálicos tiene algunos aspectos básicos similares a los de los metales, existen diferencias significativas en los mecanismos que determinan los coeficientes de fricción y el grado de desgaste que presentan en cada caso.

Estas diferencias han conducido al empleo creciente de polímeros y cerámicos en aplicaciones tribológicas tradicionalmente reservadas a los metales.

El ejemplo típico de aplicación de un polímero para obtener bajos valores de fricción es el caso del politetrafluoroetileno (PTFE) o teflón. Sin embargo, este material combina un coeficiente de fricción del orden de 0,05, con un elevado grado de desgaste que hace que para la mayoría de las aplicaciones tribológicas deba ser modificado mediante la adición de grandes porcentajes de materiales de refuerzo.

Por otra parte, dadas las características viscoelásticas de los polímeros, sus propiedades presentan una gran dependencia con la temperatura. Estas características influyen sobre los modos de deformación y fractura de los polímeros, pudiendo determinar su comportamiento tribológico.

Hay que tener en cuenta, además, que dadas las aplicaciones de los polímeros, las configuraciones de ensayo pueden ser específicas y diferentes de las habitualmente utilizadas para metales.

Por último, sería interesante mejorar las propiedades tribológicas de polímeros de consumo mediante la incorporación de bajos porcentajes de aditivos o mediante lubricación externa.

1.2. Objetivos

Los objetivos principales de esta Tesis Doctoral son:

1. La determinación del coeficiente de fricción y de la tasa de desgaste de polímeros en deslizamiento contra metales lubricados por líquidos iónicos.
2. El desarrollo de nuevas dispersiones de líquidos iónicos en matrices de polímeros termoplásticos y termoestables.
3. La caracterización y determinación de las propiedades térmicas, mecánicas y tribológicas de las nuevas dispersiones.
4. El uso de líquidos iónicos como aditivos en la modificación superficial de nanopartículas dispersas en polímeros.
5. La determinación de las interacciones superficiales y mecanismos de desgaste que tienen lugar en función de las condiciones y de los materiales.

A continuación se presentan los antecedentes de estas líneas de investigación al inicio del presente trabajo.

II. Introducción

II. Introducción

2.1. Polímeros

2.1.1. Introducción

El desarrollo de la industria de los polímeros en la segunda mitad del siglo XX, ha sido muy importante y muestra signos de crecimiento constante para las próximas décadas. Actualmente, los polímeros son materiales de gran relevancia en nuestras sociedades modernas. Esta importancia se hace presente en numerosos ámbitos de nuestra vida cotidiana, y los encontramos en nuestros hogares, tejidos, electrodomésticos, automóviles, y en aplicaciones donde los requerimientos son muy exigentes como es el sector aeroespacial [3].

Como la propia palabra sugiere, los polímeros son materiales que están constituidos por gran cantidad de unidades que se repiten, dando lugar a moléculas de alto peso molecular, también denominadas macromoléculas [4]. Estas macromoléculas son las responsables de que estos materiales presenten propiedades únicas y diferenciadas del resto de materiales tradicionales como son los metales y las cerámicas. Entre las principales ventajas que presentan [5,6] podemos destacar:

- Baja densidad.
- Posibilidad de obtener piezas de geometrías complejas.
- Capacidad de modificación de propiedades mediante aditivos.
- Baja temperatura de procesado.
- Buenos aislantes térmicos y eléctricos.
- Bajos costes de producción.

Por el contrario algunas de las principales limitaciones son:

- Bajas temperaturas de servicio.
- Inflamabilidad.
- Baja resistencia a la deformación por fluencia.
- Son poco resistentes a la abrasión y al desgaste.
- Sufren degradación por efecto de la radiación ultravioleta.

El crecimiento de la industria del plástico ha ido acompañado de un desarrollo espectacular en el campo de los aditivos. Estos compuestos que son añadidos prácticamente a todos los polímeros, mejoran, incorporan o modifican las propiedades intrínsecas de los materiales poliméricos. Probablemente los aditivos más llamativos son las tintas y colorantes, pero podemos encontrar una gran variedad de sustancias que se utilizan como aditivos [7].

Los polímeros son, en general, compuestos de naturaleza orgánica, es decir, están formados por átomos de carbono unidos entre sí. Forman largas cadenas, debido a la capacidad del átomo de carbono para enlazarse consigo mismo, dando lugar a las macromoléculas que

anteriormente citábamos. Aunque el carbono es el principal elemento de estas cadenas, podemos encontrar otros elementos como son hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, cloro, azufre o flúor.

2.1.2. Clasificación de los polímeros

Estos materiales admiten un gran número de clasificaciones atendiendo a distintos aspectos o propiedades. Una clasificación ampliamente admitida es la que atiende al comportamiento frente a la temperatura o al comportamiento mecánico de estos materiales, así encontramos los termoplásticos, termoestables y elastómeros.

Los termoplásticos son polímeros de alto peso molecular, constituidos por moléculas que forman largas cadenas con poco entrecruzamiento entre sí. Se ablandan sin descomposición y pueden ser moldeados cuando se calientan y se endurecen en un estado vítreo cuando son suficientemente enfriados. Sus propiedades físicas dependen de su historial térmico, ya que se ven disminuidas generalmente si se funden y se moldean varias veces.

Polímeros como el polipropileno (PP), el poliestireno (PS), el polietilentereftalato (PET), la poliamida 6 (PA6) y el policarbonato (PC), son ejemplos que pertenecen a este grupo.

Los termoestables se preparan generalmente a partir de sustancias semifluidas de peso molecular relativamente bajo, las cuales alcanzan, cuando se someten a procesos adecuados, un alto grado de entrecruzamiento molecular formando materiales duros, que funden con descomposición o no funden y son generalmente insolubles en los disolventes más usuales.

Presentan algunas propiedades ventajosas respecto a los termoplásticos: mayor resistencia a la tracción y al impacto, mayor resistencia a los disolventes y a las temperaturas extremas. Entre las desventajas cabe citar las dificultades encontradas en su procesado (necesidad de curado), el carácter frágil del material y la imposibilidad de su reciclado.

Entre los más utilizados se encuentran la baquelita, una resina tipo fenol formaldehído (PF) utilizada principalmente en la industria electrónica y las resinas epoxi (RE) utilizadas como adhesivos y en plásticos reforzados.

A continuación se describen las características principales de los polímeros estudiados en el presente trabajo: un polímero termoestable como la resina epoxi (RE), un polímero de gran consumo como es el poliestireno (PS) y dos polímeros de ingeniería como son la poliamida 6 (PA6) y el policarbonato (PC).

2.1.3. Resinas epoxi

Las resinas epoxi se hallan entre los compuestos más utilizados dentro del grupo de los materiales poliméricos [3,4]. Bajo el nombre de resina epoxi se suele designar tanto al prepolímero como al producto final del proceso de curado o polimerización, puesto que ambos contienen grupos epóxido en su estructura.

El gran interés de las resinas epoxi se debe a la variedad extremadamente amplia de reacciones químicas en las que pueden tomar parte, y a la gran cantidad de materiales que pueden ser utilizados como agentes de curado, lo que da lugar a diferentes propiedades en el polímero final.

Dependiendo de la estructura química del agente de curado utilizado y de las condiciones del curado, es posible obtener polímeros con propiedades mecánicas que van desde la extrema flexibilidad hasta la completa dureza y rigidez, alto poder adhesivo, buena resistencia a la temperatura y altas propiedades aislantes [8,9].

Como resultado de esta versatilidad, estos productos han encontrado uso como adhesivos, pinturas y recubrimientos, textiles, aislantes eléctricos y como parte constituyente de materiales compuestos. En el año 2006, la industria de las resinas epoxi alcanzó una producción mundial valorada en aproximadamente diez mil cien millones de euros.

Las resinas epoxi son materiales que bajo determinadas condiciones (calor, radiación ultravioleta, presencia de un agente endurecedor), polimerizan dando lugar a materiales termoestables de notable resistencia que no pueden moldearse por la acción del calor. Una resina epoxi es capaz de reaccionar con un agente endurecedor (o simplemente *agente de curado*) originando polímeros formados por redes tridimensionales de cadenas ampliamente entrecruzadas. Este proceso de polimerización también recibe el nombre de *curado* [10].

2.1.3.1. Propiedades de las resinas epoxi

Las propiedades finales del polímero están ligadas al epóxido de partida y al agente de curado empleado, pero también a las condiciones bajo las cuales se realiza el proceso de curado [10]. Entre los agentes de curado más utilizados se encuentran las aminas debido a su gran reactividad.

Las resinas epoxi curadas con aminas se utilizan frecuentemente en la industria electrónica, aeroespacial y de la construcción, así como también en algunas aplicaciones en medicina y odontología. El proceso de curado afecta a la estructura química de la red tridimensional y, por tanto, determina las propiedades físicas finales del polímero.

Entre estas propiedades, cabe destacar:

- Buen aislamiento eléctrico.
- Excelente adherencia y poder de humectación en cualquier material, excepto en los polímeros olefínicos (PP, PE).
- Posibilidad de refuerzo utilizando fibra de vidrio, carbono o kevlar, consiguiendo composites con excelente resistencia mecánica.
- Baja contracción de curado y alta estabilidad dimensional.
- Buen comportamiento a temperaturas elevadas.
- Buena resistencia a la humedad y a los agentes químicos (fluidos corrosivos).

En la tabla 2.1 se recogen algunas de las principales características de una resina epoxi.

Tabla 2.1. Propiedades resina epoxi (CES 2007 Edupack).

Propiedades generales	
Densidad, g/cm ³	1,1 - 1,4
Precio, €/Kg	1,6 - 1,8
Propiedades mecánicas	
Resistencia a Tracción, MPa	45 - 89,6
Módulo de Young, GPa	2,35 - 2,47
Límite elástico, MPa	36 - 71,7
Alargamiento a la Rotura, %	3 - 6
Propiedades eléctricas	
Resistividad eléctrica, $\Omega \cdot m$	$10^{13} - 6 \times 10^{13}$
Constante dieléctrica, a 60 Hz	3,9 - 4,1
Rigidez dieléctrica, kV/mm	11,8 - 19,7
Propiedades térmicas	
Temperatura de transición vítrea, °C	67 - 167
Coef. dilatación lineal a 20°C, $\mu m/m^{\circ}C$	81 - 117
Máx. temperatura de servicio en aire, °C	122 - 138

2.1.3.2. Aplicaciones de las resinas epoxi

Dependiendo del peso molecular, las resinas epoxi pueden encontrar múltiples aplicaciones, desde adhesivos hasta recubrimientos para latas. Así se emplean en:

- Pinturas y acabados.
- Adhesivos.
- Construcción.
- Materiales compuestos.
- Sistemas eléctricos y electrónicos.
- Aplicaciones náuticas y aeronáuticas.
- Industria en general.

Las pinturas epoxi se usan tanto para proteger de la corrosión como para mejorar la adherencia de las posteriores capas de pintura. Su acabado superficial generalmente tiende a ser semibrillante, pero con el tiempo se vuelve mate. Se utilizan en interior y exterior de tuberías de agua a presión, enterradas o al aire, para fondos de cascos (como pintura de barrera), pintura de suelos industriales o de alto tráfico, para tanques, estructuras de acero sumergidas, maquinarias y equipos en ambientes industriales de alta agresividad.

Como adhesivos se caracterizan por poseer excelente resistencia a los agentes químicos, al calor y a la humedad, además de gran resistencia a la rotura por tracción y cizalla. Sirven para adherir gran cantidad de materiales, incluidos algunos plásticos. Se comercializan rígidas o flexibles, transparentes o con color y de secado rápido o lento.

Para la fabricación de materiales compuestos, se suelen reforzar con fibras, comúnmente fibra de vidrio o de carbono, para su uso en la fabricación de moldes y piezas maestras, laminados y

extrusiones. Los resultados son más baratos, resistentes y rápidos de producir que otros materiales como madera, metal o plástico. Son muy utilizadas además en la escultura, fabricación de piezas prefabricadas y para refuerzo de recuperación de elementos constructivos de gran valor.

En sistemas eléctricos y electrónicos, las resinas epoxi se comportan como óptimos aislantes eléctricos y se usan en muchos componentes y uniones eléctricas, para proteger de cortos, humedad, polvo, suciedades, etc. En la industria electrónica se utilizan para el encapsulado de los circuitos integrados, en transistores y en la fabricación de circuitos impresos.

2.1.4. Poliestireno ^[4-6]

El poliestireno (PS) es un polímero económico y resistente. Forma parte del grupo de los plásticos comerciales o de gran consumo junto con las poliolefinas y el PVC. Se emplea en numerosos tipos de envases para uso alimentario, en juguetes, en accesorios de cocina, etc.

Las primeras propuestas de comercialización del PS datan de 1911, pero entonces, el polímero era caro y se formaban en él finas grietas, *crazing*, que acababan produciendo su rotura, de modo que su uso no se extendió mucho. Bakelite Corporation y Dow Chemical iniciaron la comercialización del PS en los años 30. Durante la segunda guerra mundial, el estireno fue empleado sobre todo en la fabricación de cauchos SBR para sustituir la carencia de caucho natural pero en la posguerra se inició el empleo masivo de PS en piezas de moldeo que basaban su utilidad en las propiedades ópticas y dieléctricas de este plástico.

El PS se obtiene en el laboratorio por polimerización radical, polimerización aniónica o catiónica, de estireno, pero industrialmente sólo tiene interés su polimerización radical.

La reacción de polimerización del estireno es muy exotérmica y se alcanza una temperatura máxima de 177 °C por encima de la cual se produce la reacción inversa, la despolimerización a monómero. Por esta razón es importante controlar la temperatura de reacción con un sistema eficaz de disipación del calor desprendido, lo que se consigue industrialmente mediante dos técnicas: la polimerización en disolución y en suspensión.

2.1.4.1. Propiedades del poliestireno ^[11]

A temperaturas de uso habituales, el PS es un sólido amorfo, duro, resistente al agua y transparente, siendo fácilmente moldeable y barato, pero es poco resistente a la intemperie y se fractura fácilmente. El PS transmite el 90% de la luz visible y el 1% de la luz UV cercana y se comercializa como material transparente e incoloro.

La transición vítrea del PS ocurre en el intervalo de 74 a 105°C pero la temperatura máxima de uso depende de la existencia de tensiones residuales en la pieza que se crean con enfriamientos rápidos y dependen por lo tanto de la historia térmica del producto. En ausencia de dichas tensiones internas, la temperatura límite de uso del PS llega hasta 94 °C pero esta temperatura disminuye a medida que aumentan las tensiones internas o los esfuerzos externos a los que se somete la pieza.

Alrededor de 140 o 150 °C el PS es ya fluido y puede ser fácilmente moldeado por compresión, inyección, extrusión, transferencia y formación de lámina. En el caso de la inyección se emplean temperaturas de inyección entre 180-230 °C y temperaturas de molde entre 20-60 °C.

La conductividad térmica del PS es muy pequeña. Al calentarse, el PS se expande sólo un poco más que el vidrio y los metales, pero al diseñar los sistemas de embalaje o de aislamiento que combinen PS con otros materiales, hay que tener en cuenta las diferencias de expansión térmica.

Una limitación en las propiedades mecánicas del PS es que al someterlo a esfuerzos externos a temperaturas de uso no se deforma, es rígido, pero se generan en la pieza grietas finas denominadas *crazing* que se extienden en planos perpendiculares a la dirección del esfuerzo y acaban siendo visibles a simple vista. El refuerzo de fibras de vidrio, la orientación biaxial y la modificación con cauchos afectan significativamente a las propiedades mecánicas.

El PS no absorbe el agua y resiste el ataque de algunas sustancias como ácidos, bases, aminas alifáticas, alimentos, aceites vegetales y bebidas. Sin embargo, no resiste el ataque de los hidrocarburos, aminas aromáticas, aldehídos, ésteres, cetonas, aceites esenciales e insecticidas. La modificación con acrilonitrilo (SAN) mejora la resistencia química.

El PS no es una barrera frente a los gases y la humedad, pero su permeabilidad es baja y en consecuencia se emplea en envoltorios para alimentos que deben ser protegidos de la pérdida o ganancia de humedad, oxidación y la pérdida de aromas. Además, se puede coextrusionar con polímeros barrera como el polivinilalcohol y el policloruro de vinilo.

La tabla 2.2 refleja las principales características del PS.

Tabla 2.2. Propiedades del PS (CES 2007 Edupack).

Propiedades generales	
Densidad, g/cm ³	1,04 - 1,05
Precio, €/Kg	1,25 - 1,40
Propiedades mecánicas	
Resistencia a Tracción, MPa	35,9 - 51,7
Módulo de Young, GPa	2,28 - 3,28
Límite elástico, MPa	28,72 - 41,36
Alargamiento a la Rotura, %	1,2 - 2,5
Propiedades eléctricas	
Resistividad eléctrica, $\Omega \cdot m$	$10^{17} - 10^{19}$
Constante dieléctrica, a 60 Hz	2,4 - 2,6
Rigidez dieléctrica, kV/mm	19,7 - 22,6
Propiedades térmicas	
Temperatura de transición vítrea, °C	74 - 105
Coef. dilatación lineal a 20°C, $\mu m/m \cdot ^\circ C$	90 - 150
Máx. temperatura de servicio en aire, °C	77 - 94

2.1.4.2. Aplicaciones del poliestireno

El poliestireno posee numerosas aplicaciones, cobrando una gran importancia en los últimos tiempos su empleo en las cubiertas de construcción.

En la tabla 2.3 se esquematizan las principales aplicaciones de este polímero.

Tabla 2.3. Aplicaciones del PS.

Método de Fabricación	Usos
Moldeo por inyección	Juguetes Carcasas de radio y televisión Partes del automóvil Instrumental médico Menaje doméstico Tapones de botellas
Moldeo por soplado	Botellas Contenedores Partes del automóvil
Extrusión y termoconformado	Interiores de frigoríficos Equipajes Embalajes alimentarios
Extrusión	Películas protectoras Perfiles en general Reflectores de luz Cubiertas de construcción

2.1.5. Poliamidas ^[12]

Los *nylons* son polímeros pertenecientes al grupo de las poliamidas, caracterizadas por la presencia del grupo amida, -CONH-, en su unidad de repetición. Su formación se debe a una reacción entre una amina y un ácido.

El Nylon se presentó comercialmente en octubre de 1938 en forma de filamento continuo de gran diámetro, para cerdas de cepillos de dientes, y su uso se extendió rápidamente como fibra textil. Sus aplicaciones han aumentado enormemente en la actualidad. El propósito que lo originó fue la búsqueda de una fibra conformable en frío con elevado punto de fusión.

El nylon fue el primer polímero sintético, semicristalino, fuerte y resistente a temperaturas elevadas. Se convirtió en el primer “*termoplástico de ingeniería*”; siendo capaz de sustituir e incluso superar a los metales en muchas aplicaciones.

Su resistencia al calor, a los aceites, al desgaste y a la abrasión, además de su tenacidad y su rigidez, permitieron su uso en engranajes, en piezas sometidas a esfuerzos o en bobinas. Adicionalmente, presenta baja fricción, buenas tolerancias dimensionales y puede prestar casi cualquier servicio en ausencia de lubricación.

Sus propiedades se pueden modificar para adecuarlo a fines concretos. Su síntesis, mediante reacciones de condensación clásicas y sencillas, permite sustituir o alterar los monómeros o variar el peso molecular. Además, la copolimerización y los aditivos amplían el abanico de posibilidades. Hoy sigue siendo uno de los plásticos más demandados, incluso después del desarrollo de los plásticos de uso común, como el poliestireno, el polietileno o el PVC.

2.1.5.1. Propiedades de las poliamidas

La poliamida es un termoplástico semicristalino que posee alta resistencia mecánica, tenacidad y resistencia al impacto elevadas; tiene buen comportamiento al deslizamiento, y una buena resistencia al desgaste; por ello es apropiado como plástico de ingeniería de uso universal, en construcciones mecánicas y trabajos de mantenimiento industrial.

En la tabla 2.4 se muestran las principales propiedades de uno de los *nylons* comerciales más comunes, como es la poliamida 6 (PA 6).

Tabla 2.4. Propiedades de PA6 (CES 2007 Edupack).

Propiedades generales	
Densidad, g/cm ³	1,12 - 1,14
Precio, €/Kg	2,7 - 3,0
Propiedades mecánicas	
Resistencia a Tracción, MPa	90 - 165
Módulo de Young, GPa	2,62 - 3,2
Límite elástico, MPa	86 - 94,8
Alargamiento a la Rotura, %	30 - 100
Propiedades eléctricas	
Resistividad eléctrica, $\Omega \cdot m$	$1,5 \times 10^{11} - 1,4 \times 10^{12}$
Constante dieléctrica, a 60 Hz	3,7 - 3,9
Rigidez dieléctrica, kV/mm	15,1 - 16,4
Propiedades térmicas	
Temperatura de transición vítrea, °C	44 - 56
Coef. dilatación lineal a 20°C, $\mu m/m \cdot ^\circ C$	144 - 149,4
Máx. temperatura de servicio en aire, °C	73 - 87

Entre las propiedades térmicas destacan las correspondientes a transiciones térmicas de primer orden (fusión y cristalización) y a las relajaciones viscoelásticas.

Las transiciones tienen su origen en las regiones cristalinas, mientras que las relajaciones viscoelásticas están relacionadas con las regiones amorfas. El comportamiento térmico resultante en el nylon semicristalino, el más común, es intermedio entre el que correspondería a un nylon cristalino en su totalidad y el de un nylon totalmente amorfo.

El PA 6 es un caso típico de polímero semicristalino; su temperatura de fusión se sitúa entre 218 y 224 °C en función del método de medida empleado.

La cristalización del nylon se inicia unos 20 °C por debajo de la fusión. El rango de cristalinidad final es muy amplio pudiendo variar entre el 25 y el 60% o más.

Sus propiedades se pueden adaptar a requerimientos específicos mediante aditivos y modificaciones en los monómeros.

2.1.5.2. Aplicaciones de las poliamidas

Las excelentes propiedades del nylon, su viscosidad relativamente baja y su capacidad para ser modificado lo convierten en un material versátil como fibra y como plástico de ingeniería. Su versatilidad incluye variados procesos de manufactura y múltiples segmentos de mercado.

La poliamida 6 obtenida por hidrólisis se utiliza en inyección, extrusión y moldeo por soplado, principalmente, para fabricar fibras, piezas y películas o films. El PA 6 obtenido por polimerización aniónica se utiliza en procesos de inyección RIM (*Reaction Injection Molding*) y en moldeo rotacional. Por último, los procesos de polimerización en fase sólida están especialmente indicados para el uso en moldeo por soplado, gracias al incremento conseguido en el peso molecular y en la viscosidad.

La facilidad con la que fluye el nylon lo hace idóneo para la inyección de engranajes, contenedores y piezas para automóviles, obteniéndose piezas libres de defectos internos, buena textura superficial y ajustadas tolerancias dimensionales.

Los procesos de extrusión ofrecen multitud de posibilidades. Mediante extrusión se obtienen tubos, perfiles, monofilamentos, placas y láminas, películas, productos soplados, camisas o recubrimientos de cables y de superficies interiores y exteriores, cuerdas o cables, entre otros.

En el caso del PA 6 se distinguen cuatro grupos básicos de material: homopolímeros, reforzados con fibras o con rellenos minerales y homopolímeros con tenacidad mejorada.

- **Los homopolímeros** se usan en piezas básicas con capacidad de carga media como pueden ser los engranajes no lubricados. Su tenacidad y resistencia al desgaste los hacen idóneos para enchufes, interruptores, bobinas, conectores y cuadros de pared. La resistencia a la gasolina los hace apropiados para pequeños depósitos de combustible. Por su resistencia al corte, a la abrasión y su flexibilidad se utilizan como recubrimiento de cables y monofilamentos.

El sector del automóvil es un campo amplio de aplicación de homopolímeros moldeados por soplado o rotacionalmente. Los primeros pueden ser depósitos de líquido refrigerante y de dirección asistida y los segundos, depósitos de gasolina militares. Otro campo de aplicación de los homopolímeros de PA 6 son los films para empaquetado de alimentos. Se utilizan solos o en estructuras de múltiples capas fabricadas por laminación o extrusión. Proporcionan tenacidad al empaquetado y actúan como barrera para conservar el olor y el sabor.

- **Las resinas con tenacidad mejorada** se consiguen injertando o mezclando los homopolímeros con polímeros blandos. Otra solución posible es utilizar aditivos o aplicar un tratamiento de absorción de humedad que incremente la ductilidad y disminuya el número de roturas de piezas en operaciones de ensamblaje. Un uso típico

son los clips y las cremalleras. Los requerimientos suelen ser de flexibilidad, tenacidad y resistencia al impacto a bajas temperaturas. Si además se utilizan estabilizadores térmicos, las aplicaciones eléctricas típicas son carcasas y núcleos de bobinas.

- **Los homopolímeros modificados** combinan un amplio rango de módulos de flexión con resistencia al calor y al ataque químico, lo que les hace adecuados para otras aplicaciones en el mercado del automóvil, por ejemplo, limpiaparabrisas y conductos de aire acondicionado. La adición de fibras de vidrio al PA 6 proporciona un incremento drástico en la rigidez, resistencia a la fluencia (*creep*), a la fatiga, y al uso continuado a altas temperaturas, sin embargo disminuye la resistencia al impacto. Una situación intermedia se consigue combinando las fibras con los modificadores de impacto. El efecto conjunto de estas modificaciones con el uso de retardadores de llama, colorantes y el buen acabado superficial lleva a las siguientes aplicaciones: sierras de cadena, taladros y otras herramientas de uso doméstico, ruedas para bicicletas y sillas de ruedas, ventiladores y conductos de aire de refrigeración para camiones pesados.
- **La adición de rellenos minerales al PA 6** reforzado con fibra de vidrio mejora la estabilidad dimensional de las piezas inyectadas, aunque disminuye un poco la rigidez y la resistencia al creep. Así, surgen otras aplicaciones en el automóvil. Bajo el capó podemos encontrar ventiladores y correas de distribución. Y en el exterior del automóvil, carcasas de espejos, agarradores de puertas, rejillas del radiador, etc. Si además se añaden tratamientos de cromado, surgen aplicaciones similares para embarcaciones.

2.1.6. Policarbonato [3,4]

El policarbonato (PC) es un polímero termoplástico de ingeniería que presenta una excepcional resistencia al impacto, transparencia, resistencia térmica así como una excelente estabilidad dimensional.

Aunque el PC apareció en Europa por primera vez en 1959, fue en 1960 cuando General Electric Co. comenzó su producción en su planta de Mt. Vernon (USA). La aparición del Compact Disc (CD) en los años ochenta y posteriormente del DVD, supuso un aumento espectacular en la demanda y utilización de este termoplástico.

Este polímero es un poliéster del ácido carbónico, siendo el PC más común el que presenta una estructura repetitiva de moléculas de bisfenol A, con un grupo carbonato tal y como se puede observar en la figura 2.1.

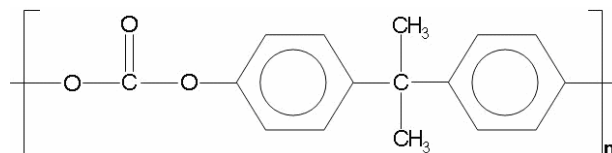


Figura 2.1. Estructura del PC.

Otra característica de este polímero, es su capacidad de ser utilizado en mezclas dando lugar a productos comerciales donde se encuentra mezclado con otros polímeros termoplásticos como por ejemplo ABS, PBT o PET.

El precio de este material ronda los 3 €/kg para el mercado europeo, aunque en Asia y en EEUU los precios pueden variar. Estos precios, claramente están influenciados por el de las materias primas como son el petróleo y el gas natural.

Como se comentó al principio, las principales características de este material se encuentran en sus propiedades ópticas (transparencia del 95%), y su alta resiliencia, todo esto en un rango de temperaturas de servicio de -150 °C y 120 °C.

2.1.6.1. Propiedades del policarbonato

Debido a que los grupos bencénicos están directamente en la cadena principal, la molécula es rígida y presenta una estructura amorfa. Presenta una baja contracción en el proceso de moldeo (tanto transversal como paralela al flujo) y es transparente. La estructura rígida de los grupos bencénicos y los grupos laterales polares le confieren un alto valor para la Tg y una estabilidad dimensional muy buena.

En la tabla 2.5 se muestran las principales propiedades de uno de los PC comerciales más comunes.

Tabla 2.5. Propiedades del PC (CES 2007 Edupack).

Propiedades generales	
Densidad, g/cm ³	1,19 - 1,21
Precio, €/Kg	2,65 - 3,29
Propiedades mecánicas	
Resistencia a Tracción, MPa	62,7 - 72,4
Módulo de Young, GPa	2,32 - 2,44
Límite elástico, MPa	59,1 - 65,2
Alargamiento a la Rotura, %	110 - 120
Propiedades eléctricas	
Resistividad eléctrica, $\Omega \cdot m$	$10^{12} - 10^{13}$
Constante dieléctrica, a 60 Hz	3,1 - 3,3
Rigidez dieléctrica, kV/mm	16,0 - 19,2
Propiedades térmicas	
Temperatura de transición vítrea, °C	142 - 158
Coef. dilatación lineal a 20°C, $\mu m/m \cdot ^\circ C$	120 - 124,9
Máx. temperatura de servicio en aire, °C	104 - 119

Presenta alta dureza, resistencia y rigidez. Destaca su resistencia al impacto, siendo muy elevada para un termoplástico con Tg de 145°C, ya que su estructura tiene movilidad suficiente para disipar energía de impacto a temperatura ambiente. La movilidad de los grupos laterales cesa a temperatura inferiores ($\alpha = 0^\circ C$ y $\beta = -200^\circ C$), haciendo que la resistencia al impacto caiga.

Las propiedades químicas del PC son las de un polímero levemente polar. Los grupos carbonatos son extremadamente sensibles a la hidrólisis y como se encuentran en la cadena principal, pueden provocar degradación de las propiedades del material. Es por esta razón, por lo que el PC debe siempre estar seco antes de procesarlo, ya que de otra forma el material vería reducido drásticamente su peso molecular y sus propiedades. Piezas en contacto permanente con agua y moldeadas en PC, tienen una vida útil reducida, en especial cuando la temperatura de trabajo supera 60 °C.

Generalmente el PC no es sensible a ácidos orgánicos e inorgánicos en condiciones normales de temperatura y concentración, sin embargo su resistencia a los demás compuestos orgánicos es baja. Además, si el material está sometido a tensión aparecen microfisuras que provocan porosidad en la superficie del material, facilitando el ataque químico.

Posee óptima estabilidad a la radiación UV. Sin embargo esta estabilidad, no es suficiente para mantener la coloración y el acabado superficial de las piezas moldeadas. En aplicaciones para exteriores, es necesario recurrir a una protección del material, añadiendo aditivos anti UV.

2.1.6.2. Aplicaciones del policarbonato

El policarbonato es ya muy común tanto en nuestros hogares como en aplicaciones más técnicas y específicas debido a sus principales cualidades: gran resistencia al impacto, y sus propiedades ópticas, en un amplio rango de temperaturas. El PC viene siendo utilizado en campos tales como:

- Óptica: lentes para todo tipo de gafas en especial de seguridad.
- Electrónica: CD, DVD y para algunos componentes de los ordenadores.
- Seguridad: cristales antibalas y escudos anti-disturbios de la policía.
- Construcción: tejados transparentes, paneles.
- Deportes y tiempo libre: cascos de protección, parabrisas, gafas de sol.
- Alimentación: utensilios para microondas, bandejas, biberones para bebés.
- Medicina: conectores de tubos, componentes de diálisis, filtros, grapas quirúrgicas, lentes oftalmológicas.
- Transporte: faros, indicadores luminosos, paragolpes, paneles de instrumentación.

2.1.7. Aditivos de polímeros ^[7,13]

Los aditivos son sustancias dispersas en la masa del polímero que se utilizan para modificar sus propiedades, empleándose tanto en termoplásticos como termoestables y cauchos.

Han de cumplir ciertos requerimientos para poder ser incorporados al material, como no ser volátiles a la temperatura de transformación, ni migrar hacia el exterior para no producir contaminación en los productos que estén en contacto con los mismos. No deben tener ningún efecto nocivo ni durante su manipulación ni durante su uso. Los aditivos se clasifican según la función que realizan en el material, siendo los principales tipos los que se recogen en la tabla 2.6.

Tabla 2.6. Aditivos de polímeros.

Denominación	Función	Aditivo
Agentes de refuerzo	Mejora de las propiedades mecánicas	Fibras de vidrio o sintéticas, poliamidas aromáticas
Cargas	Mejora de la procesabilidad, reducción de costos	Arcilla, talco, mica
Retardadores de llama	Reducción de la inflamabilidad	Decabromobifeniléter, Hexabromociclododecano
Espumantes	Producción de espuma, materiales ligeros y aislantes térmicos y acústicos	Pentano, hidrazina, aire, anhídrido carbónico
Estabilizantes térmicos	Resistencia a la degradación térmica	Aminas aromáticas, fosfitos orgánicos
Estabilizantes a la luz ultravioleta	Resistencia a la degradación UV	Negro de carbono, benzotriazol
Colorantes y pigmentos	Modificar el color	Óxidos metálicos
Plastificantes	Reducir la rigidez del polímero, mejorar su procesabilidad	Ftalato de dioctilo, cristales líquidos
Agentes de curado	Producir un polímero entrecruzado, termoestable, partiendo de un polímero ramificado	Peróxidos orgánicos
Lubricantes	Disminuir la fuerza de rozamiento y el desgaste entre dos superficies	Silicona, PTFE, grafito, MoS ₂
Antiestáticos	Descarga de las cargas electrostáticas	Éteres, ésteres de ácidos grasos
Biocidas	Evitar ataques y crecimientos de cultivos microbianos	Fenoles

La mayor proporción de aditivos de los polímeros corresponde a las cargas y plastificantes, como muestra la figura 2.2.

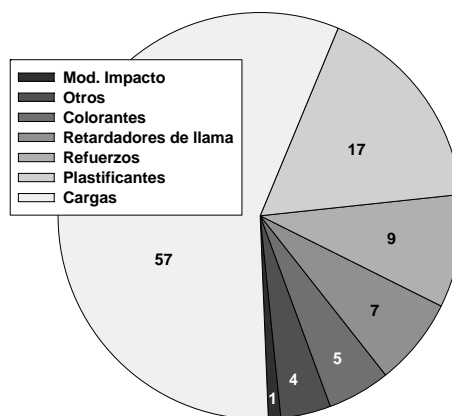


Figura 2.2. Porcentaje de utilización de los diferentes tipos de aditivos.

2.1.7.1. Aditivos antidesgaste

Los parámetros tribológicos que se emplean para medir la capacidad de una mezcla polimérica son los siguientes:

1. **Coefficiente de fricción.** Es la resistencia al movimiento de un cuerpo sobre una superficie. Puede ser estático -la fuerza necesaria para iniciar el movimiento-, o dinámico -la fuerza necesaria para mantener el movimiento.
2. **Límite PV.** Indica el producto máximo de presión y velocidad más allá del cual aparece una inestabilidad térmica seguida de un fallo del componente.
3. **Factor de desgaste.** Es un coeficiente que indica la resistencia al desgaste del material y se basa en la pérdida de volumen de la pieza desgastada.

Los aditivos empleados para reducir la fricción y el desgaste en los materiales poliméricos de uso más común son:

- **PTFE, politetrafluoroetileno [14].** El PTFE presenta el coeficiente de fricción más bajo de los lubricantes internos conocidos para su aplicación en termoplásticos (0,02), reduciendo el coeficiente de desgaste. Las partículas de PTFE en el compuesto se rompen creando un film de PTFE sobre la superficie del termoplástico. Este film se transfiere a las superficies de desgaste formando una capa lubricada entre el termoplástico y el metal o plástico sobre el que desliza. Por lo general las cargas de PTFE del 15% en el caso de elastómeros y polímeros amorfos y de un 20% para los polímeros cristalinos proporcionan los índices de desgaste más bajos. Cargas más altas de PTFE tienen efectos mínimos en la reducción del índice de desgaste, si bien decrece el coeficiente de rozamiento.
- **Silicona.** Actúa como un lubricante límite porque cuando se añade a un termoplástico migra hacia la superficie lentamente formando una película delgada y continua. La silicona se suministra con diferentes grados de viscosidad, cuanta más baja sea ésta el lubricante es más fluido y migrará a la superficie de forma más rápida. Esto resulta particularmente importante en aplicaciones de desgaste que actúan de forma discontinua. Sin embargo si la viscosidad del aditivo es demasiado baja la silicona puede vaporizarse durante el proceso o migrar muy rápidamente a la parte de desgaste, por lo que resulta de gran importancia a la hora de estimar la vida en servicio del material. En la mayoría de las aplicaciones con termoplásticos se emplean siliconas con viscosidades comprendidas entre 10.000 y 60.000 centistokes.

La silicona se emplea en aplicaciones donde se requiere de altas velocidades, y bajas presiones de contacto, tales como teclados y componentes de impresoras.

Cuando la silicona y el PTFE se emplean juntos, se complementan los efectos de cada uno, creando un efecto sinérgico en su acción antidesgaste. Durante el periodo inicial de rotura de la superficie se produce la lubricación por efecto de la silicona que migra a la misma. Después, interactúan ambas de forma sinérgica. (Figura 2.3).

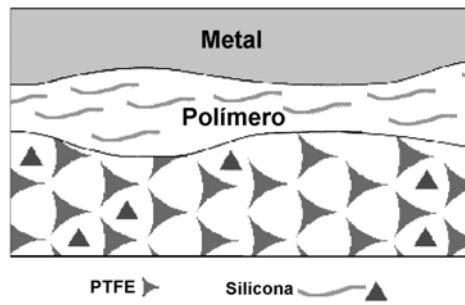


Figura 2.3. Efecto sinérgico de silicona y PTFE en lubricación de contactos metal-polímero.

- **Disulfuro de Molibdeno.** Este lubricante sólido se emplea fundamentalmente con el nylon, pudiendo reducir el coeficiente de desgaste e incrementando el límite PV. Además de las cualidades de lubricación aportadas al polímero también actúa como un agente nucleante, que facilita el moldeo consiguiendo una cristalinidad más alta.

El disulfuro de molibdeno presenta una alta afinidad con los metales. Una vez en contacto con ellos, rellena los poros microscópicos del metal, haciendo que la superficie sea más deslizante. Es por ello que se emplea en aplicaciones en las que el nylon desliza contra un metal, tales como cojinetes, manguitos, etc.

- **Grafito.** Los polvos de grafito presentan una baja fricción, soportando altas temperaturas por lo que se emplean en la lubricación de partes metálicas en un régimen de lubricación límite. Su estructura en capas facilita el deslizamiento, dando lugar a una fricción muy baja, especialmente en ambientes acuosos. Esto hace del grafito un excelente aditivo en aplicaciones que transcurren bajo el agua, como los contadores de agua, válvulas marinas, etc. Los coeficientes de fricción y desgaste disminuyen alcanzando valores intermedios entre el del material base y los obtenidos cuando se añaden PTFE/siliconas.
- **Fibra de Poliaramida.** Esta fibra es un polímero cristal líquido, y es conocida comercialmente como el nombre de Kevlar®. Es más blanda y menos abrasiva que las fibras de vidrio o de carbono. Se emplean en un 15% en peso, reduciendo de forma drástica el factor de desgaste. Usada en conjunción con PTFE la disminución del coeficiente de desgaste y de rozamiento es aún mayor. La principal ventaja del refuerzo con la fibra de aramida es en desgaste frente a materiales blandos como el latón, aluminio o bronce. Este descenso se produce por disminución de las partículas abrasivas de metal desgastado.
- **Fibra de carbono.** Mejora las propiedades térmicas y mecánicas. Sin embargo, incrementa la conductividad térmica y eléctrica. Puesto que el límite PV de un termoplástico está directamente relacionado con la conductividad térmica y la resistencia al *creep*, se produce un incremento de los límites de operación del compuesto. Los coeficientes de fricción resultan también menores. Con contenidos entre el 10-15% o mayores la conductividad eléctrica de estas fibras hacen que se disipe la corriente electrostática. Los refuerzos de fibra de carbono mejoran la resistencia al desgaste del polímero actuando en un mayor grado que lo haría una carga equivalente de fibra de vidrio.

- **Fibra de vidrio.** Mejora las propiedades mecánicas y térmicas del polímero base, lo que incrementa el límite presión por velocidad (PV). Sin embargo, se incrementa el coeficiente de fricción y desgaste, los cuales pueden ser mejorados mediante la adición de lubricantes como el PTFE o siliconas.
- **Cristales líquidos.** La adición de determinados cristales líquidos puede disminuir el coeficiente de fricción y el factor de desgaste en polímeros [15,16]. Se ha comprobado el efecto lubricante de ciertos cristales líquidos como el 4,4'-dibutilazobenceno sobre polímeros tales como poliestireno y estireno-acrilonitrilo en ensayos tribológicos tanto en ausencia de desgaste como en ensayos punzón sobre disco, contra aceros AISI 316L y AISI 52100.

El antecedente directo de esta Tesis Doctoral es el trabajo desarrollado por el grupo de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica sobre la preparación y estudio tribológico de nuevas dispersiones de cristales líquidos en matrices termoplásticas [15-23].

2.2. Líquidos iónicos (LI)

2.2.1. Introducción ^[24]

Los líquidos iónicos se han conocido desde que en 1914 se obtuviera el nitrato de etilamonio que es líquido a temperatura ambiente. Durante los años 40 se utilizaron líquidos iónicos derivados del cloruro de aluminio en procesos de deposición electrolítica a alta temperatura. En los años 70 se desarrollaron intencionadamente nuevos líquidos iónicos para su uso en baterías de cabezas nucleares. Hasta entonces, las baterías utilizaban sales fundidas con altos puntos de fusión, que resultaban muy corrosivas para los materiales con los que entraban en contacto. De ahí la necesidad de desarrollar nuevas sales que permaneciesen líquidas a temperaturas más bajas. De esta manera comenzó el interés científico y tecnológico por los líquidos iónicos.

Los líquidos iónicos son sales con bajo punto de fusión (generalmente $< 100^{\circ}\text{C}$). Aquellos que presentan puntos de fusión por debajo de la temperatura ambiente son los que presentan mayor interés en la mayoría de las aplicaciones. La composición química general de estos materiales es sorprendentemente consistente, incluso aunque la composición específica y las propiedades físicas y químicas varían enormemente.

Estas sales están formadas por cationes orgánicos que contienen nitrógeno (como en el caso de los derivados de imidazolio, alquilamonio, piridinio, etc.) o fósforo (alquifosofonio). Los aniones pueden ser orgánicos con nitrógeno, fósforo o azufre, o inorgánicos (tetrafluoroborato, hexafluorofosfato, nitrato, etc.)

Debido a que existen muchas combinaciones posibles de cationes y aniones, el número potencial de LI es enorme, del orden de 10^{18} . Descubrir un nuevo tipo es relativamente fácil, pero determinar su utilidad requiere una inversión mucho más sustancial en la determinación de sus propiedades físicas y químicas.

Debido a su extremadamente baja volatilidad, se dice que los líquidos iónicos son disolventes verdes, en contraste con los disolventes orgánicos volátiles convencionales.

Las propiedades favorables de los líquidos iónicos se pueden resumir en la siguiente relación:

- Extremadamente baja volatilidad
- Bajo punto de fusión
- Elevada estabilidad térmica y química
- Nula inflamabilidad
- Elevada conductividad iónica
- Alta conductividad térmica
- Alta capacidad calorífica
- Amplia ventana de potencial electroquímico

Además de su uso como disolventes en procesos químicos y como catalizadores en numerosas reacciones de interés industrial, los líquidos iónicos se están utilizando de forma creciente en nuevas aplicaciones de ingeniería.

Entre las que están recibiendo mayor atención se encuentran las siguientes:

- Fluidos de transferencia de calor para almacenamiento de energía solar
- Fluidos de separación de mezclas azeotrópicas
- Lubricantes de contactos metal-metal y cerámico-metal
- Nuevos materiales:
 - Electrolitos para la industria electroquímica
 - Cristales líquidos
 - Membranas con líquidos iónicos soportados para reactores, sensores y procesos de separación
 - Aditivos para cromatografía gaseosa, cromatografía líquida y electroforesis
 - Plastificantes
 - Dispersantes y tensioactivos
 - Fluidos para electropulido

En la tabla 2.7 se indican los costes de fabricación de LI1 (tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazolio) en el año 2001 en función del rendimiento del proceso de fabricación.

Tabla 2.7. Costes de fabricación de LI1 (Año 2001)

Rendimiento (%)	Coste (\$/Kg)
100	2,66
95	2,86
90	3,11
80	3,85

Se están realizando continuos esfuerzos para desarrollar procesos que permitan abaratar los costes [25].

2.2.2. Propiedades de los líquidos iónicos

Las propiedades físicas y químicas de los LI, tales como el punto de fusión, la hidrofobicidad, la polaridad y la miscibilidad, pueden ajustarse variando las estructuras de los cationes y aniones y sus combinaciones [26], siendo esta versatilidad una de las principales características de estos materiales.

En cuanto al punto de fusión, parece que no existe una correlación total, basada en cambios del tipo de catión y anión, entre la composición de un LI y su punto de fusión. Sin embargo, se han encontrado ciertas tendencias como la disminución del punto de fusión con la incorporación de cationes mayores y más asimétricos [27]. En los últimos años se está realizando un esfuerzo para poder comprender por qué ciertas combinaciones catión-anión dan lugar a puntos de fusión muy bajos [28], llegando a desarrollarse recientemente un modelo predictivo para calcular el punto de fusión de un LI dado a partir de su constante dieléctrica (ϵ) y viceversa.

Los líquidos iónicos con aniones altamente fluorados (BF_4^- , PF_6^- , etc.) son generalmente líquidos a bajas temperaturas, formando estructuras cristalinas al solidificar, produciéndose una cristalización lenta. Empíricamente se ha observado que el punto de fusión decrece según el siguiente orden: $\text{Cl}^- > \text{PF}_6^- > \text{BF}_4^-$.

Se ha comprobado [29] que los tetrafluoroboratos de 1-alkil, 3 -metilimidazolio con cadenas con un número de átomos de carbono $n=2-10$ cristalizan al enfriar por debajo de -80°C , mientras que con cadenas de $n=12-18$ son sólidos a temperatura ambiente con comportamiento de cristal líquido. Un comportamiento parecido se ha observado para las sales de hexafluorofosfato.

También se ha observado [27] que numerosas sales de imidazolio muestran características de superenfriamiento, con puntos de congelación menores que el punto de fusión, obteniéndose a menudo una transición vítrea alrededor de los $-80/-100^\circ\text{C}$.

En cuanto a las temperaturas de descomposición térmica que presentan estos líquidos, usualmente coinciden con el límite superior del rango de liquidus, ya que la mayoría de líquidos iónicos no son volátiles.

La presencia de cationes orgánicos restringe las temperaturas superiores de estabilidad, teniendo lugar la pirólisis a temperaturas entre 350 y 450°C , si no hay otros caminos de descomposición accesibles a menores temperaturas.

Como se puede ver en la figura 2.4, los datos de descomposición obtenidos mediante análisis termogravimétrico (TGA) para un grupo de sales de imidazolio agrupadas según el tipo de anión muestran que las temperaturas de descomposición varían con el tipo de anión, cumpliéndose el siguiente orden general de estabilidad térmica: $\text{Cl}^- < \text{PF}_6^- \approx \text{BF}_4^- < (\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$.

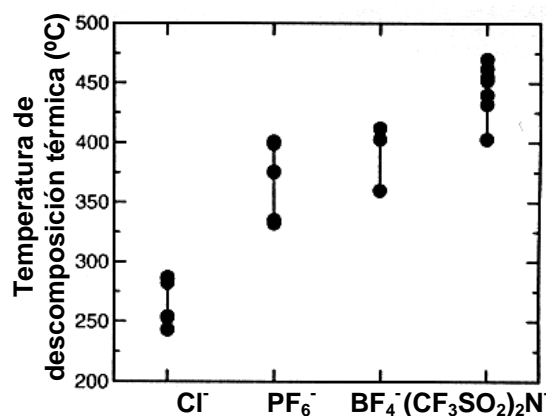


Figura 2.4. Rangos de la temperatura de descomposición

En la figura 2.5 se representa la estabilidad térmica de LI4 (hexafluorofosfato de 1-hexil, 3-metilimidazolio) en función del tiempo a diferentes temperaturas.

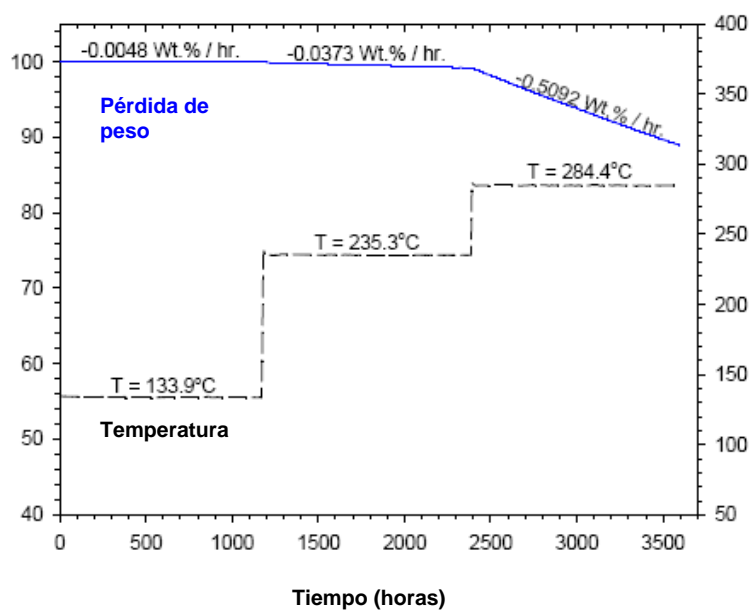


Figura 2.5. Estabilidad térmica de LI4 en función del tiempo a diferentes temperaturas

Para completar el estudio de la estabilidad térmica de los LI, en la figura 2.6 se muestran los fragmentos de la descomposición térmica de LI1 (Tetrafluoroborato de 1-etil, 3-metilimidazolio) según se determinan mediante espectrometría de masas.

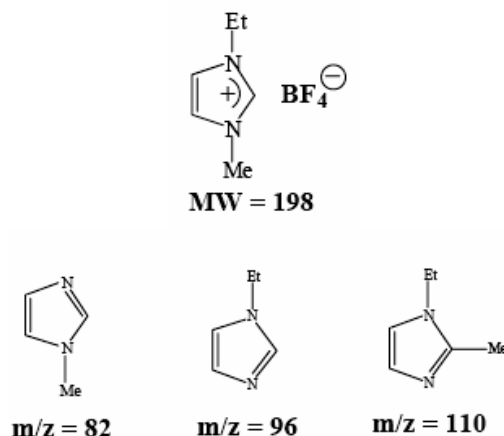


Figura 2.6. Peso molecular de LI1 y fragmentos de su descomposición térmica determinados mediante espectrometría de masas.

De acuerdo con estos resultados, el mecanismo de descomposición térmica consiste en la pérdida de HF y desalquilación (pérdida de los grupos sustituyentes del catión).

Las viscosidades de los LI a temperatura ambiente van desde unos 10 cP hasta valores de más de 500 cP, dependiendo su valor fuertemente de la temperatura, la presión y las impurezas. Se han realizado diversos estudios [30,31] en los que se mide la viscosidad del hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio, y aunque los valores se obtienen con una variación menor del 3%, los datos entre los distintos autores pueden llegar a diferir hasta en un 30% [32].

Gran parte de esta variabilidad se debe probablemente al contenido de impurezas, ya que se ha comprobado que la presencia de agua y disolventes orgánicos disminuye la viscosidad, mientras que los cloruros la aumentan. Sin embargo, el agua es considerada la impureza más insidiosa debido a su ubicuidad [32], disminuyendo rápidamente la viscosidad con el aumento en el contenido de agua.

Para LI con el mismo anión, la tendencia es que a cadenas alquilo más largas, se obtengan fluidos más viscosos. Un conocimiento apropiado de la relación entre la estructura de los LI y la viscosidad [31] es importante para poder escoger adecuadamente el LI para una aplicación específica, así como para diseñar materiales nuevos. Se han realizado estudios [33] en los que se observa cómo las propiedades eléctricas de los LI dependen de la viscosidad, disminuyendo la conductividad al aumentar la cadena alquilo y por lo tanto la viscosidad.

Las densidades registradas para los LI varían entre 1,12 g/cm³ y 2,4 g/cm³. Ésta parece ser la propiedad física menos sensible a las variaciones de temperatura, como se ha observado en algunos estudios [34]. Además, el impacto de las impurezas sobre la densidad de los LI es menos dramático que en el caso de otras propiedades físicas como la viscosidad.

La miscibilidad de los LI con el agua puede variar de completamente miscible a casi totalmente inmiscible. Los aniones pequeños del tipo de los haluros generalmente producen LI solubles en agua, mientras que la presencia de aniones grandes, genera LI hidrofóbicos. Sin embargo, como hemos comentado, el agua es la impureza más común en los LI, encontrándose incluso en los hidrófobos [32], que pueden llegar a absorber rápidamente la humedad del ambiente.

En lo que se refiere a los disolventes no polares, de la observación empírica se ha determinado que los LI tienden a ser inmiscibles con ellos. Se han realizado estudios [35] de solubilidad de los hexafluorofosfatos de 1-alkil, 3-metilimidazolio en diversos hidrocarburos aromáticos. La disolución de los LI en disolventes no polares implica la transferencia de las unidades presentes en la red de iones del LI a la disolución. Por tanto, la estructura de los LI sería la responsable de los diagramas de fase resultantes de estas mezclas binarias. Entre los disolventes con mayor polaridad, los ésteres exhiben una solubilidad variable con los LI, en función de la naturaleza de los mismos.

Estudios recientes [36] han demostrado que es posible medir el valor de ϵ para los LI. Los resultados obtenidos clasifican a estos materiales como disolventes moderadamente polares. Se ha determinado que su constante dieléctrica se encuentra entre 8,8 y 15,2, disminuyendo este valor al aumentar la longitud de la cadena alquílica.

A la hora de determinar la polaridad de los LI debemos tener en cuenta la longitud de la cadena alquílica y la naturaleza del anión. Por lo tanto, para un mismo anión, la polaridad del LI decrece al aumentar la longitud de cadena. Pero también tiene una influencia importante la naturaleza del anión [36], pudiendo ajustarse el valor de ϵ mediante cambios del catión y el anión del LI.

Los resultados experimentales obtenidos presentan valores de ϵ marcadamente menores que los esperados [36]. Sin embargo, se debe tener en cuenta que las teorías establecidas para describir las interacciones dipolares en los líquidos moleculares no pueden trasladarse con facilidad a los LI, debido a su particular organización, por lo que conceptos como la polaridad de los LI requieren un cuidadoso estudio.

2.2.3. Aplicaciones de los líquidos iónicos en ingeniería

Debido a su extremadamente baja volatilidad, los LI son llamados a menudo “disolventes verdes”, en contraste con los tradicionales compuestos orgánicos volátiles. Debido a sus propiedades únicas, han sido extensamente usados como disolventes o como catalizadores [37] en una gran variedad de reacciones. También se ha explorado su habilidad como disolventes en procesos de extracción y separación, gracias a su hidrofobicidad regulable [38] y a su capacidad de disolución.

En el campo de la ingeniería, existen diversas áreas en las que los LI se están aplicando como nuevos materiales “verdes” [39]:

Sistemas de energía solar. La conversión de la energía solar en calor necesita fluidos térmicos con propiedades físicas y térmicas únicas, que no siempre pueden alcanzarse con los materiales comerciales. Los LI tienen una estabilidad térmica y unas capacidades caloríficas superiores a los fluidos térmicos convencionales, siendo capaces de almacenar cantidades considerables de calor. Se han investigado [40] las características térmicas y de corrosión de varios LI que pueden utilizarse en este tipo de aplicaciones. También se ha propuesto su uso como electrolitos en las células solares [41], debido a sus buenas propiedades eléctricas y su compatibilidad con las resinas epoxi utilizadas en la construcción de estas células.

Industria electroquímica. La amplia ventana de potencial electroquímico y la buena conductividad eléctrica (hasta 4 V y 10 mS·cm⁻¹ respectivamente [27]) de los LI, así como el amplio rango de líquido y la habilidad para la solvatación de compuestos han provocado su uso como electrolitos de baterías, células de combustible, etc. Se ha demostrado [42] que los LI miscibles con agua pueden tener una aplicación importante en campos como la electrocatálisis y la síntesis bioelectroquímica, así como para fabricar electrolitos compuestos de LI/polímero [43].

Cristales líquidos. Aunque se han identificado numerosas moléculas termotrópicas, sólo se han estudiado un número limitado de estructuras cristalinas de los LI [29,44].

Membranas líquidas soportadas (SLM). Las SLM son un tipo único de membranas de sólidos porosos impregnadas con líquido. Sin embargo, tienen problemas de pérdidas del líquido por vaporización o disolución que quedan eliminados al usar los LI.

Química analítica. Los LI han sido utilizados en cromatografía de gases, cromatografía líquida (HPLC) y electroforesis.

Plastificantes. La necesidad de plastificantes con propiedades térmicas y de volatilidad mejoradas, que puedan ser usados a baja temperatura ha motivado la investigación de los LI en este campo, encontrándose buenos resultados para el PMMA (polimetilmetacrilato).

Dispersantes y tensioactivos [45]. En general, se han utilizado LI “no-convencionales” como aditivos en la formulación de sistemas de recubrimientos.

Biosensores. Se ha demostrado recientemente [46] que diversos LI de imidazolio, usados ampliamente en otras aplicaciones, tienen un gran potencial como disolventes biosensores para sustancias poco solubles en agua como los pesticidas, fungicidas y drogas ilícitas.

Combustible para reactores de uso espacial. La naturaleza de los LI está siendo investigada [47] para desarrollar nuevos materiales con alta densidad de energía que puedan ser usados como monopropulsores líquidos para cohetes.

Mineralogía. La síntesis de LI con índices de refracción mayores de 1,4 [48] permite su uso como fluidos de inmersión para el examen de las inclusiones en gemas y minerales.

Lubricantes. Los LI tienen todas las propiedades que un buen lubricante necesita: baja volatilidad, alta estabilidad térmica, y baja temperatura de fluidez. En el siguiente apartado (2.2.4) se hará una revisión de los resultados obtenidos en lubricación con estos materiales.

Otras. Otras aplicaciones más puntuales de los LI han sido el desarrollo de un termómetro óptico y de una tinta libre de disolventes orgánicos.

Desde 1990, y de forma gradual, las compañías han ido incorporando los LI a sus procesos industriales: en el proceso de cloración y de extracción de ácido de BASF [49]; en procesos de fase líquida de Eastman Chemical y en un proyecto de baterías de Degussa.

Sin embargo, la implementación de los LI en la industria tiene aún ciertos retos:

- La falta de datos sistemáticos de sus propiedades físicas. Se están realizando esfuerzos [29,34,50] para recopilar datos de las distintas familias de LI, así como para desarrollar bases de datos que puedan ser consultadas a la hora de decidir qué LI utilizar para una reacción o aplicación particular.
- Sintetizar LI libres de impurezas como el agua, haluros, plata y otros iones metálicos. Como se ha comentado anteriormente, estas impurezas tienen un gran impacto en sus propiedades físicas.
- Determinar si los LI son de verdad “verdes”: si se degradan con el tiempo, si son potencialmente dañinos a largo plazo, cómo manejar sus residuos, etc. Existen grupos de investigación conjuntos con la industria [51,52] para determinar los peligros ecotoxicológicos de los LI y proponer una estrategia que considere el ciclo total de vida de estos nuevos materiales. Diversos grupos [39,53,54] trabajan en el reciclaje y tratamiento de los residuos producidos por los LI.

2.2.4. Propiedades lubricantes de los líquidos iónicos

2.2.4.1. Introducción

Las singulares características que hemos descrito para los LI, como su presión de vapor casi inexistente, su bajo punto de fusión, su alta estabilidad térmica, su nula inflamabilidad y su miscibilidad con los compuestos orgánicos, los hacen un material ideal para su aplicación como lubricantes en campos como la aeronáutica, la electrónica, sistemas de refrigeración y las computadoras.

La estructura dipolar única de los LI podría permitir su fácil adsorción por parte de las superficies en deslizamiento, de modo que se forme una capa límite efectiva. Esta adsorción físico/química de los LI se podría ver reforzada por la existencia de enlaces de hidrógeno con la superficie [55], de forma que sus propiedades tribológicas se vean mejoradas, sobre todo como lubricantes de TFL (o de película fina) y lubricación límite.

Uno de los modelos propuestos para explicar este tipo de lubricación es el denominado “Modelo de películas formadas por líquidos ordenados” [56], modelo que se puede aplicar a la lubricación por LI.

En este modelo se considera que la capa lubricante se encuentra confinada dentro de un delgado espesor entre dos superficies en movimiento, produciendo que las moléculas del lubricante tiendan a ordenarse durante el proceso de fricción. En estudios realizados sobre LI confinados entre dos paredes paralelas [57], se ha observado cómo los cationes de la interfase se orientan respecto de la superficie con un cierto ángulo produciéndose una distribución perpendicular de cargas, independientemente del tipo de paredes utilizadas.

Sin embargo, el comportamiento ante la fricción y el desgaste de los LI depende de los materiales utilizados en el contacto tribológico y de las condiciones de deslizamiento.

2.2.4.2. Líquidos iónicos como lubricantes de metales o cerámicos

Aunque hasta el año 2002 se habían realizado escasos estudios en los que se mostraba a estos LI como un prometedor y versátil nuevo tipo de lubricante base [58-60], el empleo de los líquidos iónicos puros a temperatura ambiente como lubricantes [55,58-68] es tal vez la más importante de las nuevas aplicaciones que está siendo investigada para esta familia de disolventes verdes.

Al igual que en el resto de propiedades de los LI, es de esperar que tanto la naturaleza del anión como la longitud de la cadena alquilo tengan un efecto significativo en el comportamiento tribológico de los LI. La estructura en redes tridimensionales que se produce en los LI puros y su ordenamiento nanoestructurado cuando se encuentran en disolución [69-72], son propiedades que pueden resultar muy útiles en lubricación.

Recientes estudios han mostrado que estos líquidos iónicos pueden disminuir la fricción y el desgaste en contactos metal-metal [58-63,73,74], metal-cerámico [55,58,59,68] y cerámico-cerámico [66,67].

Los valores obtenidos en estos estudios demuestran que el comportamiento tribológico de los LI supera al de otros lubricantes como el PFPE [59,60,75] en contactos como el cerámico-cerámico, acero-cerámico y acero-acero.

Recientemente, nuestro grupo de investigación ha estudiado [64,65,76] la capacidad de los líquidos iónicos para reducir la fricción y el desgaste de contactos aluminio-acero, tanto en estado puro como en forma de aditivos en aceites minerales y sintéticos. En estado puro, a temperatura ambiente, los valores más bajos de fricción y desgaste se han obtenido para los tetrafluoroboratos derivados del imidazolio con cadena lateral larga, de seis u ocho átomos de carbono.

Hasta el momento de iniciar la presente Tesis Doctoral no existía ningún estudio acerca del comportamiento de los LI como lubricantes en contactos polímero/acero.

2.2.5. Criotribología

Las bajas temperaturas afectan a las propiedades mecánicas de los materiales modificando su ductilidad y su límite elástico. Esto es especialmente cierto en el caso de los polímeros.

Los aceites y grasas lubricantes convencionales, cuyas propiedades cambian con la temperatura, no pueden utilizarse a temperaturas criogénicas. Por tanto, en tribosistemas para aplicaciones criogénicas sólo han podido utilizarse hasta ahora materiales con excelentes propiedades de deslizamiento en seco o en presencia de lubricantes sólidos o de recubrimientos protectores. Sin embargo, existen muy pocos precedentes que estudien el comportamiento tribológico de los materiales a bajas temperaturas [77-79].

El gran rango de estabilidad térmica de los líquidos iónicos abre la posibilidad de su empleo como lubricantes en un amplio rango de temperaturas, incluyendo condiciones criogénicas.

Para el caso del contacto aluminio-acero, las mejores prestaciones desde -30°C hasta 200°C se obtienen para tetrafluoroborato de 1-octil, 3-metilimidazolio que presenta alta estabilidad térmica y ausencia de tribocorrosión. Sólo la presencia de humedad y la formación de hielo incrementan el desgaste a baja temperatura [76].

En el caso de los polímeros, esta línea de investigación no había sido abordada al inicio del presente trabajo.

2.3. Tribología de polímeros

El término polímero describe principalmente a la gran variedad de materiales obtenidos mediante polimerización de hidrocarburos y engloba una enorme cantidad de materiales. Si además consideramos que los polímeros de ingeniería no se suelen utilizar en estado puro sino que están formados por mezclas de diversos materiales y aditivos, podemos tener una idea de la complejidad de la investigación en tribología de polímeros.

La inmensa mayoría de los polímeros no se desarrollaron inicialmente para aplicaciones tribológicas y, por tanto, no se suele considerar prioritario que presenten una elevada resistencia al desgaste. Al contrario, la superficie de los polímeros suele experimentar un daño severo y una tasa de desgaste elevada en su deslizamiento contra materiales más duros [80]. Sin embargo, los polímeros se comportan mejor cuando deslizan contra metales que cuando lo hacen contra sí mismos. Esto es debido al mecanismo por el cual se forma una capa de transferencia del polímero al metal que puede tener un efecto autolubricante.

2.3.1. Fricción de polímeros contra metales ^[81]

2.3.1.1. Área real de contacto

Cuando dos superficies se aproximan, sus asperezas superficiales de mayor altura entran en contacto. Al incrementarse la carga, los nuevos pares de asperezas de menor altura entran en contacto en determinados puntos. La suma de las áreas de estos puntos de contacto se denomina área real de contacto (ARC). En el caso de los polímeros, deben tenerse en cuenta otras variables además de la carga, como son la velocidad y la temperatura. Los efectos de ambas variables sobre la fricción de los polímeros se consideran similares. En general, la ARC disminuye con el incremento de la diferencia de temperatura entre dos cuerpos en contacto.

Sin embargo, para materiales cuyo comportamiento mecánico depende de la temperatura, como es el caso de los polímeros, cuyo módulo de elasticidad disminuye con el incremento de la temperatura, la disminución del ARC se puede ver compensada por el incremento debido a la pérdida de resistencia mecánica.

2.3.1.2. Efecto de la carga sobre el coeficiente de fricción ^[81]

La primera ley de la fricción establece que la fuerza de fricción es proporcional a la carga normal aplicada. Los resultados experimentales demuestran que esta ley es válida sólo para algunos polímeros bajo ciertas condiciones (tabla 2.8).

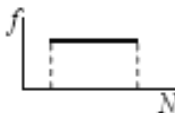
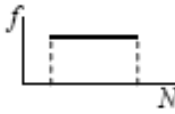
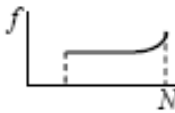
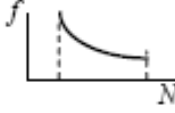
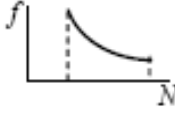
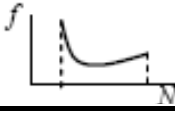
Así, el coeficiente de fricción contra bolas de acero de 6,5 mm de radio, permanece prácticamente constante bajo cargas normales en el rango entre 2 y 100 N para polímeros como PTFE, PMMA, PVC, PE y nylon.

En el rango de cargas moderadas, entre 0,02 y 1 N, los coeficientes de fricción disminuyen al incrementarse la carga aplicada. Este comportamiento puede explicarse por la deformación elástica de las asperezas superficiales. De hecho, resulta interesante destacar que en el caso de los elastómeros se obtiene un resultado similar debido a su deformación elástica.

En el otro extremo, bajo cargas elevadas, los coeficientes de fricción se incrementan con el incremento de la carga. Esto se suele explicar por la deformación plástica de las asperezas en el contacto.

Por tanto, el coeficiente de fricción de los polímeros en función de la carga presenta un mínimo que corresponde a la transición del comportamiento elástico al plástico. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que en función de la carga, puede variar la temperatura de transición viscoelástica del polímero, modificando así el mecanismo de fricción.

Tabla 2.8. Efecto de la carga en el coeficiente de fricción.

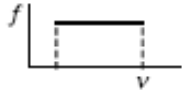
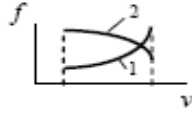

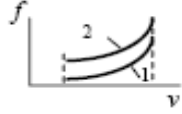
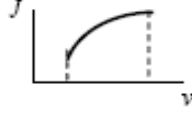


Materiales	Carga	Variación del coeficiente de fricción (f) con la carga (N)
Acero-Polímero (PTFE, PCTFE, PVC, PVDC, PE)	2-15 N	
Acero-Polímero (PTFE, PE, PMMA, PC)	10-40 N	
Acero-Polímero (PTFE, PE, PMMA, PVC, Nylon)	10-100 N	
Acero-Polímero (PTFE, PE, Nylon)	---	
Acero-Elastómero	Análisis Teórico	
Acero-Elastómero	Análisis Teórico	

2.3.1.3. Efecto de la velocidad ^[81]

El coeficiente de fricción es independiente de la velocidad, sólo en el caso de que la temperatura de contacto apenas se modifique. De los resultados experimentales que se

muestran en la tabla 2.9, se desprende que la fricción es independiente de la velocidad sólo en un rango limitado de velocidades (0,01-1,0 cm/s) para PTFE, PE, PMMA y PC. Sin embargo, en la mayoría de los casos se obtienen relaciones fricción-velocidad muy complejas, que se asocian al comportamiento viscoelástico de los polímeros.

Tabla 2.9. Efecto de la velocidad de deslizamiento en el coeficiente de fricción.

Materiales	Velocidad de deslizamiento	Variación del coeficiente de fricción (f) con la velocidad (v)
Acero-Polímero (PTFE, PE, PMMA, PC)	0,01-1,0 cm/s	
Polímero-Polímero (1=Nylon; 2=PC)	4-183 cm/s	
Acero-Polímero (PET)	10 ⁻⁵ -10 cm/s	
Acero-Polímero (1=PTFE; 2=Nylon)	0,1-10 cm/s	
Acero-Polímero (PTFE)	1,1-180 cm/s	
Polímero-Polímero (Fibras)	1,5 cm/s	
Acero-Elastómero	Análisis Teórico	

A bajas velocidades, la resistencia al flujo viscoso en la zona de contacto se incrementa con el aumento de velocidad.

Para altas velocidades, prevalece el contacto elástico y, como consecuencia, la fricción apenas varía o disminuye ligeramente con el incremento de velocidad. Por otra parte, la duración del contacto a alta velocidad es corta, lo que también contribuye a la disminución del coeficiente de fricción.

Para velocidades intermedias, todos los factores antes expuestos entran en competición, dando lugar a un máximo de fricción para una cierta velocidad que depende del módulo de relajación de cada polímero.

La relación fricción-velocidad que se obtenga en cada caso dependerá finalmente de la temperatura a la que se realice el ensayo. Si la temperatura está próxima a la de transición vítrea del polímero, es decir, cuando existe una elevada movilidad de los segmentos

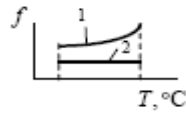
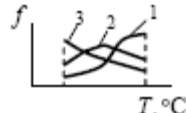
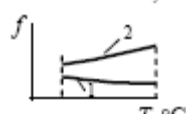
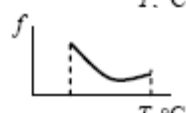
moleculares del polímero, la velocidad de deslizamiento tiene una pronunciada influencia sobre la fricción, mientras que a temperaturas bajas (con los segmentos de las cadenas del polímero inmóviles) la fricción apenas varía con la velocidad.

2.3.1.4. Efecto de la temperatura ^[81]

La naturaleza viscoelástica de los polímeros los hace muy sensibles al calentamiento por fricción. Como es sabido, la fricción es un proceso de disipación en el que la energía mecánica se convierte en calor (hasta en un 90-95%, según los datos experimentales).

En la tabla 2.10 se recogen algunos patrones de variación de la fricción con la temperatura para distintos polímeros, en particular termoplásticos amorfos y elastómeros, aunque se han descrito resultados similares para polímeros cristalinos.

Tabla 2.10. Efecto de la temperatura en el coeficiente de fricción.

Materiales	Temperatura de Ensayo	Variación del coeficiente de fricción (f) con la temperatura
Acero-Polímero (1=PS; 2=PTFE)	Entre 20 y 80 °C	
Acero-Polímero (1 y 2=PCTFE; 3=PP) 1.- $v=3,5 \cdot 10^{-5}$ cm/s 2 y 3.- $v=3,5 \cdot 10^{-2}$ cm/s	Entre -50 y 150 °C	
Acero-Polímero (1=PE; 2=PTFE)	Entre -40 y 20 °C	
Acero-Elastómero	Entre 20 y 200 °C	

2.3.2. Desgaste en polímeros ^[82]

Briscoe [82] resumió el complejo problema de la clasificación del desgaste de los polímeros en el esquema de la figura 2.7, según la escala, la fenomenología del proceso de desgaste o la respuesta del material.

Como hemos comentado, un factor importante en el buen comportamiento frente al desgaste de muchos polímeros, es la formación de una película de transferencia que resulta beneficiosa (tribocapa) en el par polímero-metal y polímero-cerámica. En estos casos, el uso de un lubricante puede resultar en un incremento del desgaste como resultado del efecto adverso sobre la formación de estas películas. Consecuentemente, la lubricación adicional no es deseable. Por todo esto y por el hecho de que el par tribológico con polímero tiende a coeficientes de fricción más bajos que en el caso de los metales o cerámicos, a muchos polímeros se les considera autolubricados.

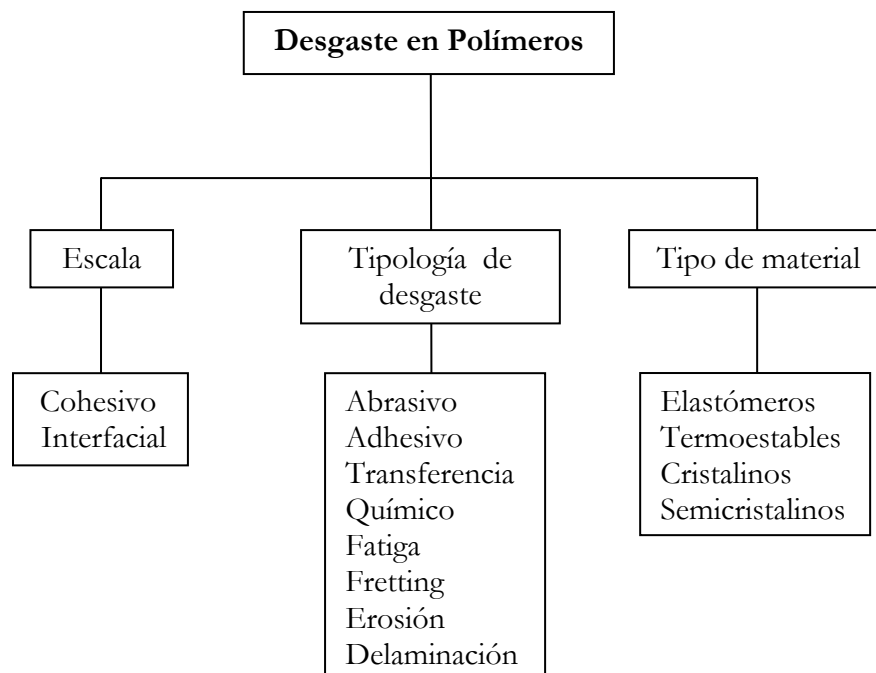


Figura 2.7. Clasificación del desgaste en polímeros.

Para incrementar este comportamiento se suelen añadir aditivos (PTFE, disulfuro de molibdeno, grafito, etc.) al polímero base, para proporcionar un grado de mejora frente al desgaste. Para los casos donde los polímeros no forman una película beneficiosa, se puede observar una mejoría si añadimos un lubricante. Aunque la energía superficial de los plásticos es menor que en el caso de los metales y cerámicas, las mejoras obtenidas con la adición de un lubricante no son demasiado importantes, si las comparamos con otras aplicaciones donde no se utilizan polímeros.

Debido a la baja dureza de los polímeros, sus aplicaciones en situaciones donde hay desgaste están restringidas a aquellas en las cuales las presiones de contacto son bajas. Para incrementar esta capacidad, se recurre a los reforzantes que además dan una mayor estabilidad estructural.

En polímeros procesados por moldeo, se observa una característica película o capa superficial. Esta película puede estar compuesta de distintas fases, diferentes del resto del polímero. Por ejemplo, si se emplea un reforzante, éste podría encontrarse en esta capa superficial, o si se han utilizado distintos reforzantes y/o aditivos pueden estar en concentración distinta del resto del polímero. En general hay una transición en el comportamiento frente al desgaste, si esta película desaparece. En ciertas aplicaciones, sensibles a pequeños grados de desgaste, los efectos asociados con estas películas pueden tener una gran influencia. La vida de la película puede representar un gran porcentaje de la vida total [83].

Dichas películas pueden influir en el período de desgaste inestable o “*break-in*” y tener un mayor efecto sobre el desgaste. Debido a que muchos cojinetes y polímeros con propiedades antidesgaste utilizan fibra de vidrio como reforzante, es necesario utilizar un material metálico más duro (dureza Rockwell en torno a 60) en el elemento del par tribológico. Si el elemento del par es un metal blando o un acero de dureza media, éste puede sufrir un desgaste severo [83].

2.3.2.1. Mecanismos de desgaste de polímeros

Existe una gran variedad de mecanismos que aparecen conjuntamente en la mayoría de los casos. En un intento de simplificar el problema, se admite que los mecanismos más comunes de desgaste de polímeros se pueden reducir a tres: adhesión, abrasión y fatiga.

2.3.2.1.1. Desgaste abrasivo

El aspecto fundamental del desgaste abrasivo es el efecto de corte o arado de la superficie por parte de asperezas o partículas duras. En el primer caso se habla de abrasión de dos cuerpos y en el segundo, de abrasión de tres cuerpos.

El desgaste de polímeros contra superficies metálicas rugosas con asperezas duras tiene lugar mediante un mecanismo de abrasión por penetración y deslizamiento que se ilustra en la figura 2.8.

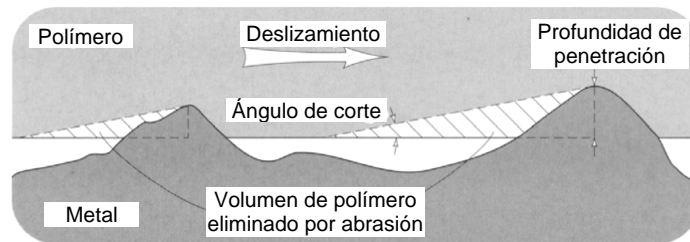


Figura 2.8. Mecanismo de desgaste en el par polímero/metal.

Se pueden distinguir dos modos de deformación de polímeros por abrasión. En el primero, la aspereza dura arrastra el material deformado hacia adelante y a los lados de la misma, sin que haya arranque de material.

El segundo modo produce eliminación de material en forma de virutas semejantes a las que se obtendrían en un proceso de micromecanizado.

La velocidad de arranque de material no es constante con el tiempo, sino que después de un rápido incremento inicial, puede disminuir cuando las asperezas metálicas se cubren de una capa de polímero o cuando su altura disminuye por desgaste. Aunque este modelo simple ha servido para predecir el comportamiento de algunos materiales como polietileno de baja densidad (LDPE) o policloruro de vinilo (PVC), está muy lejos de poder generalizarse.

2.3.2.1.2. Desgaste adhesivo

Este mecanismo de desgaste consiste en la formación de una unión adhesiva, su crecimiento y posterior fractura. Bajo ciertas condiciones, una película del material más blando se transfiere a la superficie del más duro, en este caso, se produce la transferencia del polímero al metal. Si la película de polímero es eliminada de la superficie metálica y se forman nuevas películas de transferencia que van siendo eliminadas, la tasa de desgaste aumenta. Si, por el contrario, la película queda permanentemente adherida a la superficie metálica, la tasa de desgaste del polímero disminuye y el contacto pasa de metal-polímero a polímero-polímero, lo que puede dar lugar a un aumento de fricción.

Los fragmentos de polímero derivados del desgaste adhesivo pueden presentar formas cercanas a la de partículas esféricas ideales que tienen su origen en la flexibilidad de las cadenas moleculares. Estas partículas esféricas son deformadas plásticamente en el contacto para dar lugar a formas planas de bordes redondeados.

Otra consecuencia del desgaste de los polímeros es la gran variación de rugosidad que tiene lugar en la superficie del polímero durante el período de “*break-in*”, hasta que se alcanza el estado estacionario. Así mismo, la rugosidad de las superficies metálicas se modifica debido a las películas de transferencia.

En algunos casos, se ha observado la transferencia de partículas del material más duro al más blando, que finalmente producen desgaste por abrasión.

2.3.2.1.3. Desgaste por fatiga

Cuando los polímeros se someten a un gran número de ciclos de deslizamiento, puede aparecer un mecanismo de desgaste por fatiga mediante propagación de grietas. El número de ciclos que da lugar al desgaste por fatiga ha sido relacionado con la presión de contacto.

En la figura 2.9 se pueden observar las grietas de fatiga en la superficie de una resina epoxi [81].



Figura 2.9. Desgaste por fatiga en la superficie de una resina epoxi.

Las grietas de fatiga se inician en los puntos de máxima tensión. Para coeficientes de fricción bajos (menores de 0,3), el punto de máxima tensión se localiza bajo la superficie. Para coeficientes de fricción mayores de 0,3, el punto se localiza sobre la superficie. Si se aplican tanto cargas normales como tangenciales, la nucleación de grietas tendrá lugar tanto sobre la superficie como bajo la misma.

Las grietas crecerán bajo los repetidos ciclos de carga, hasta que den lugar a partículas de desgaste que se desprenden de la superficie.

2.3.2.1.4. Desgaste de polímeros con lubricación

Las características viscoelásticas de los polímeros son fundamentales para entender su comportamiento, tanto en deslizamiento en seco como con lubricación. Así, se ha relacionado

la variación de los coeficientes de fricción con la temperatura con la capacidad del material para disipar energía de vibración.

Algunos lubricantes externos pueden reducir los coeficientes de fricción de los polímeros, pero el resultado depende de cada polímero y de cada tipo de lubricante. Así, por ejemplo, el uso de lubricantes con moléculas polares como son las que forman los ácidos grasos puede ser eficaz para polímeros con grupos polares como las poliamidas, para las cuales no se obtiene una reducción significativa de los coeficientes de fricción en presencia de aceites o grasas minerales formadas por cadenas hidrocarbonadas apolares.

En cuanto al efecto de la lubricación externa sobre el desgaste de los polímeros, es importante señalar que la presencia del fluido suele evitar la formación de la película de transferencia sobre la superficie metálica y puede, por tanto, incrementar el grado de desgaste por las asperezas superficiales de mayor dureza presentes en el metal.

2.3.3. Resistencia al rayado

Uno de los tipos de daño superficial al que son más susceptibles los polímeros es el rayado y el desgaste abrasivo. La bibliografía sobre rayado (*scratching*) indica que sólo muy recientemente se ha utilizado esta técnica de ensayo para evaluar dureza, deformación superficial y desgaste de polímeros [84-87]. En los ensayos de rayado, un indentador duro aplica una carga y se desplaza sobre el material generando una huella.

En el esquema de la figura 2.10 se representa la respuesta de los polímeros al indentador. Si el material es dúctil (figura 2.10a), se deforma visco-plásticamente y se acumula a los lados de la huella y en el frente de avance del indentador.

En el caso de la figura 2.10b, el material muestra tanto deformación dúctil como fractura frágil, de manera que la acumulación de material deformado plásticamente es menor. En este caso pueden aparecer grietas en la superficie o bajo la misma. La forma y dirección de propagación de las grietas dependerá del material y de los puntos de máxima acumulación de tensiones.

Una respuesta totalmente frágil como la representada en la figura 2.10c, se ha observado exclusivamente en materiales cerámicos y vidrios. En el caso de los elastómeros (figura 2.10d) el flujo viscoso del material provoca la aparición de bordes deformados y partículas de desgaste.

Además del ángulo de cono del indentador, las principales variables que influyen sobre la respuesta del material son:

- Carga normal y profundidad de penetración.
- Velocidad de deslizamiento.
- Lubricación en la interfase.

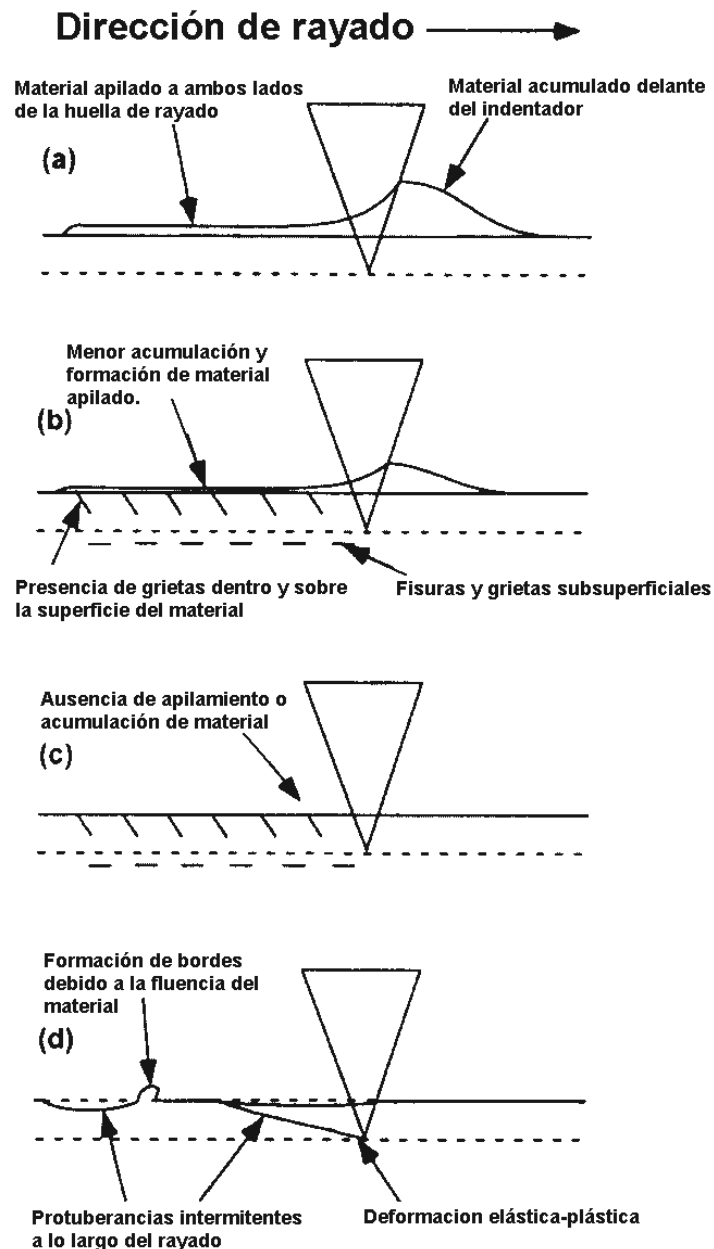


Figura 2.10. Esquema del ensayo de rayado y respuesta de los materiales al desplazamiento del indentador.

2.3.4. Lubricación de polímeros [7,88-90]

Muchos sistemas poliméricos presentan la capacidad de inducir lo que se conoce como autolubricación. Como consecuencia, el uso de lubricantes no ha constituido uno de los focos principales de la actividad investigadora si la comparamos con la lubricación de sistemas metálicos o cerámicos. Sin embargo, lo cierto es que la perspectiva de conseguir una autolubricación efectiva se limita a un número relativamente reducido de polímeros, principalmente polímeros dúctiles, pero no se encuentra habitualmente en polímeros amorfos, resinas epoxi o elastómeros. De ahí que siga siendo preciso desarrollar una lubricación eficaz de los sistemas poliméricos.

Las prácticas más extendidas han sido el uso de lubricantes internos y externos. Además de los aditivos sólidos del tipo de teflón y sulfuro de molibdeno, que se comentaron en el Apartado 2.1.7.1, como lubricantes internos se han empleado aditivos de bajo peso molecular que pueden migrar a la superficie para proporcionar una capa de lubricación límite. Es el caso de las amidas en el polietileno de baja densidad o las siliconas añadidas a los poliacetales.

En general, se supone que el uso de lubricantes externos en contacto con polímeros es perjudicial. Esta conclusión se basa en dos motivos fundamentales:

- El hecho de que las superficies poliméricas presentan valores de energía libre relativamente bajos y no adsorben fácilmente las moléculas de lubricante que sí forman capas adsorbidas sobre metales o cerámicas, y
- El hecho de que los polímeros orgánicos en contacto con fluidos lubricantes pueden sufrir degradación o modificación de sus propiedades superficiales, debido al agrietamiento o a la acción plastificante del lubricante. Por ejemplo, en el caso de los acrilatos, bajo condiciones severas de contacto, la acción plastificante aparece incluso para pequeñas cantidades de lubricante.

Sin embargo, estos efectos perjudiciales se observan sobre todo en polímeros termoplásticos cristalinos. Los termoplásticos amorfos, termoestables o elastómeros, en la mayoría de los casos no resisten las altas temperaturas y tensiones generadas en la interfase en el caso de contactos en seco y, por tanto, precisan el uso de lubricantes para una efectiva disipación del calor.

En el caso de los ensayos de rayado, el principal efecto que debe producir un lubricante es la reducción de la profundidad de la huella y el incremento de la resistencia. Es decir, la lubricación debe reducir la respuesta frágil y la fractura superficial debido a un comportamiento más dúctil.

2.3.4.1. Lubricación con cristales líquidos iónicos

El grupo de investigación de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la UPCT viene desarrollando una línea de investigación para el estudio de nuevos lubricantes y aditivos de lubricantes basados en fluidos ordenados, en el contacto aluminio-acero [91-93].

Los sistemas ordenados, tales como los cristales líquidos, han recibido una gran atención como lubricantes potenciales debido a la orientación de largo alcance de sus moléculas. En trabajos anteriores de nuestro grupo de investigación se ha demostrado [91-93] que el uso de aditivos ordenados reduce la fricción y el desgaste en los contactos aluminio-acero. Bajo cargas crecientes y condiciones de velocidad y temperatura más severas, el comportamiento de los cristales líquidos iónicos es mejor que el de los neutros.

El origen del empleo de fluidos ordenados en lubricación de polímeros surgió a partir de los resultados obtenidos en los ensayos en seco realizados en el contacto PES-acero [23], que pusieron de manifiesto la necesidad de reducir los coeficientes de fricción y desgaste del par, evitando la transición a un desgaste severo y ampliando la capacidad del polímero para soportar cargas mayores. De ahí que se realizasen ensayos en presencia de un lubricante.

Por otra parte, dada la estabilidad química y térmica de PES, era interesante seleccionar un lubricante que pudiese actuar a alta temperatura. Tras estudiar distintos lubricantes basados en cristales líquidos, se seleccionó para el estudio un cristal líquido iónico de alto punto de fusión, el cloruro de *n*-dodecilamonio (CL1) [94,95] que también había sido empleado como aditivo en lubricación de contactos aluminio-acero [93]. La elección de este compuesto en particular, fue debida a su estabilidad térmica y a que presenta una estructura ordenada en capas que lo convertía en un candidato apto para su empleo en lubricación.

Los ensayos se realizaron a 100 °C, temperatura a la que CL1 se encuentra en la fase intermedia [95] que sirve de transición entre la fase sólida y la fase esméctica (cristal líquido), estudiándose la influencia que la carga y la distancia ejercen sobre la fricción y el desgaste en el contacto punzón de acero-disco de PES en seco y utilizando CL1 como lubricante externo [18].

En la figura 2.11 se comparan los valores del coeficiente de fricción obtenidos en los ensayos realizados a distancia variable. Como se puede observar, en los ensayos de fricción y desgaste en seco, el contacto punzón de acero-disco de PES presenta valores medios de fricción próximos a la unidad. La lubricación con CL1 disminuye los coeficientes de fricción en torno al 80%, experimentando el máximo descenso (85%) para el caso de una distancia de 500 m.

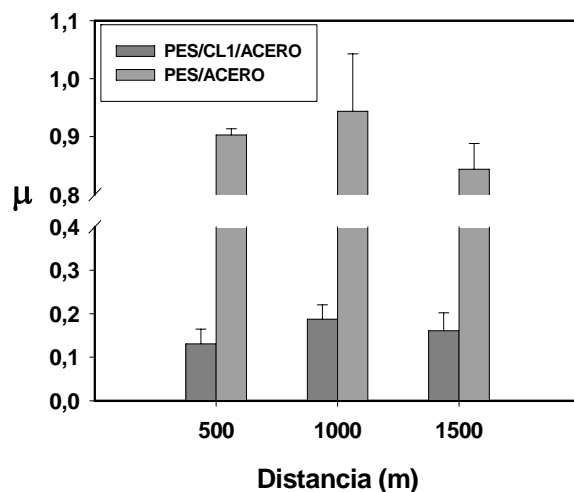


Figura 2.11. Variación del coeficiente de fricción con la distancia. En seco (PES/acero) y con lubricación (PES/CL1/acero) (velocidad: 0,1 m/s; carga: 0,98 N)

En cuanto a la variación del coeficiente de fricción con la carga, tal y como se puede observar en la figura 2.12, la presencia del lubricante cristal líquido reduce los coeficientes de fricción, con respecto a los valores de los ensayos en seco, en todo el rango de cargas ensayadas, alcanzándose la máxima reducción, de un 86%, para el máximo valor de la carga ensayada que fue de 2,45 N.

En cuanto a la variación del factor de desgaste con la distancia, como se puede ver en la figura 2.13, la buena resistencia térmica de PES hace que los valores de desgaste sean del mismo orden a temperatura ambiente y a 100°C.

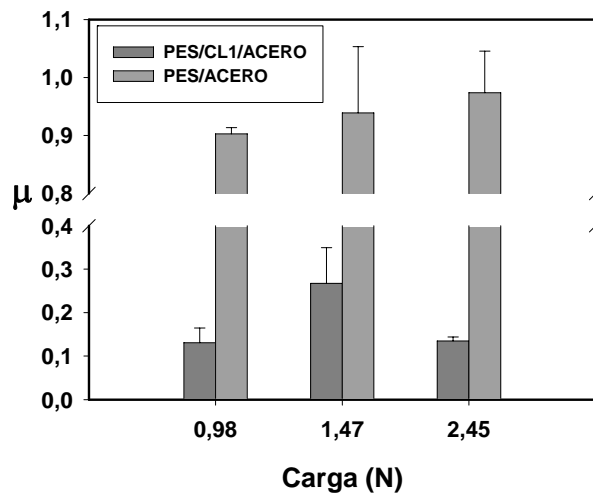


Figura 2.12. Variación del coeficiente de fricción con la carga. En seco (PES/acero) y con lubricación (PES/CL1/acero) (velocidad: 0,1 m/s; distancia: 500 m)

La capacidad del lubricante para reducir los coeficientes de fricción, se corresponde con una disminución de los factores de desgaste, tal como se aprecia en la figura 2.13.

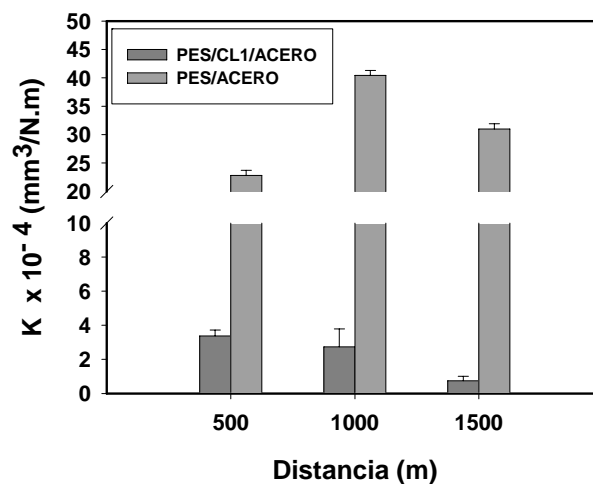


Figura 2.13. Desgaste en función de la distancia. En seco (PES/acero) y con lubricación (PES/CL1/acero) (velocidad: 0,1 m/s; carga: 0,98 N)

Un aumento en la distancia recorrida produce un descenso significativo en el factor de desgaste, experimentando una máxima reducción del 97% para una distancia de 1.500 m.

Por último, cuando se analiza la variación del factor de desgaste con la carga, se observa que el porcentaje de reducción del desgaste en presencia del cristal líquido, al igual que en el caso anterior, también se incrementa con la carga aplicada (figura 2.14). En el intervalo de cargas aplicadas la máxima reducción del 97,5% tiene lugar para una carga de 2,45 N.

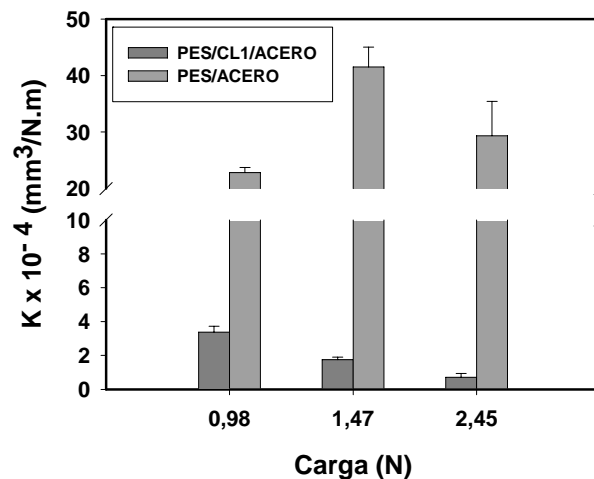


Figura 2.14. Desgaste en función de la carga. En seco (PES/acero) y con lubricación (PES/CL1/acero) (velocidad: 0,1 m/s; distancia: 500 m)

Este comportamiento del lubricante está de acuerdo con lo observado [93] en la lubricación de contactos metal-metal, y se puede entender considerando que una mayor presión en el punto de contacto contribuye al alineamiento de las moléculas de cloruro de *n*-dodecilamonio y a su ordenamiento sobre las superficies sólidas, aumentando así su separación.

A partir de los resultados obtenidos, se puede concluir que la eficacia lubricante del cristal líquido iónico CL1 se mantiene o incluso se incrementa con la severidad de las condiciones de contacto PES-acero. Esto convierte a este cristal líquido en un lubricante útil en condiciones de elevada presión y temperatura.

El mejor comportamiento tribológico mostrado por los cristales líquidos iónicos frente a los neutros, llevó al grupo de investigación a iniciar una búsqueda de compuestos iónicos que fueran líquidos en un amplio rango de temperaturas.

De esta forma, en el grupo de investigación se inició una nueva línea para estudiar el empleo de distintos líquidos iónicos puros como lubricantes externos de contactos metal-metal [64,65], polímero-metal y como lubricantes internos (aditivos antidesgaste) de polímeros.

2.3.5. Tribología de dispersiones de cristales líquidos en polímeros

La variedad de combinaciones de polímero/cristal líquido existente en la literatura y en las patentes es muy amplia [96-99]. Las numerosas e importantes propiedades de las mezclas y compuestos de polímeros con cristales líquidos confieren a estos compuestos una amplia variedad de aplicaciones.

Así, en los últimos años ha habido un gran auge en las investigaciones sobre cristales líquidos dispersos en una matriz polimérica (PDLC). Estas dispersiones tienen altos contenidos de la fase dispersa cristal líquido ($\geq 40\%$) y se han desarrollado para su empleo fundamentalmente en dispositivos electroópticos, especialmente en el uso de pantallas y ventanas inteligentes.

Estas aplicaciones incluyen pantallas flexibles de gran tamaño y de bajo coste de fabricación, que no requieren de polarizadores. Una nueva aplicación es la de los recubrimientos de ventanas para controlar la luminosidad que las atraviesa. Estos materiales también se emplean en el campo médico y en recubrimientos industriales.

En estudios previos realizados por el grupo de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica de Cartagena, se habían preparado mezclas de cristales líquidos en matrices de PS, SAN o PA6 en una proporción del 1% con el objeto de estudiar la influencia de los aditivos sobre la resistencia al desgaste del polímero [15-23,100].

Los resultados obtenidos en los ensayos tribológicos realizados pusieron de manifiesto que la presencia del aditivo cristal líquido podía dar lugar a una máxima reducción del factor de desgaste de PS o SAN en torno a un 60% [15,23,100].

Se prepararon distintas dispersiones de cristal líquido 4-4'-dibutilazobenceno (CL2) en PS con el objeto de estudiar sus propiedades tribológicas y poder compararlas con las correspondientes a las muestras de PS puro.

En el estudio realizado, se comprobó cómo varía el coeficiente de fricción y el factor de desgaste con la concentración de CL2 disperso en la matriz. Como se puede apreciar en la gráfica de la figura 2.15, el coeficiente de fricción disminuye al incrementarse el porcentaje de CL2 disperso en la matriz de PS. La disminución máxima, del 16,7 %, se observa para la concentración de CL2 más elevada, del 10 %.

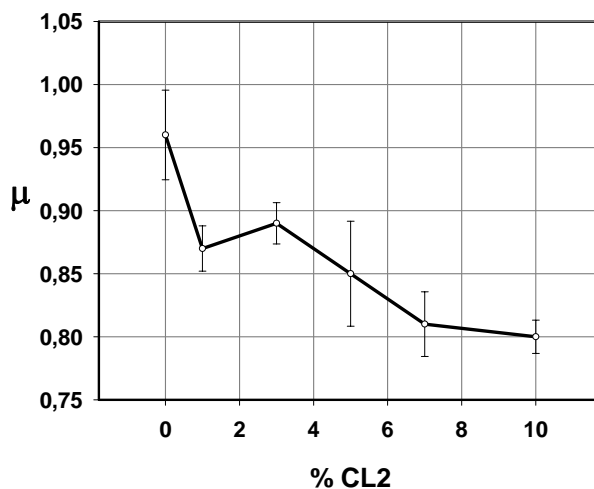


Figura 2.15. Variación del coeficiente de fricción en función del contenido de CL2 disperso en PS (distancia: 1000 m; velocidad: 0,15 m/s; carga: 0,73 N).

En cuanto a la variación del factor de desgaste de PS con la concentración de CL2, se puede comprobar en la figura 2.16 cómo el factor de desgaste disminuye de una forma más pronunciada que el coeficiente de fricción con la concentración de CL2. En este caso se alcanza una disminución máxima del 91,85 % del factor de desgaste para una concentración de CL2 del 10%.

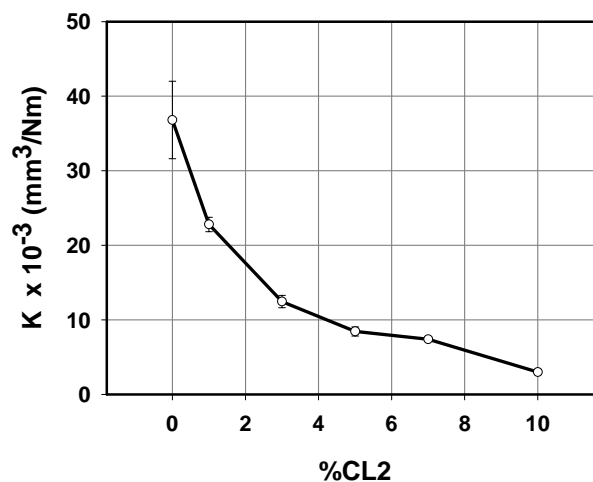


Figura 2.16. Variación del factor de desgaste en función del contenido de CL2 disperso en PS (distancia: 1000 m; velocidad: 0,15 m/s; carga: 0,73 N).

En el caso de PA6 [16,23], los resultados dependían del tipo de cristal líquido (azo- o cianoderivado) y del punzón empleado (aluminio o acero AISI 52100), pero la resistencia al desgaste de las nuevas dispersiones fue superior a la encontrada para el mismo porcentaje o superior (5%) de un aditivo antidesgaste comercial como sulfuro de molibdeno (MoS_2).

Estudios posteriores en mezclas de cristales líquidos cianoderivados y SAN o polimetilmetacrilato (PMMA) [101] demostraron que el principal efecto del cristal líquido era el incremento que se producía en la movilidad de las cadenas del polímero incluso para concentraciones tan bajas como el 0,2% en peso y cómo esta movilidad aumentaba con el contenido en cristal líquido.

2.3.6. Estudios de empleo de líquidos iónicos en polímeros

En años recientes ha surgido un gran interés por el estudio de las interacciones entre los LI y los polímeros [102-113]. El empleo de los LI como disolventes en procesos de polimerización ha promovido la investigación de su influencia en las propiedades finales del producto [102].

De la revisión realizada al inicio del presente trabajo sobre el empleo de LI en polímeros, sólo se ha podido constatar que los LI pueden actuar como plastificantes no volátiles cuando se añaden a termoplásticos tales como polimetilmetacrilato (PMMA) o policloruro de vinilo (PVC) [103,104,114] y tener un efecto endurecedor en resinas termoestables [105].

Por tanto, al inicio del presente trabajo no existía ningún precedente acerca del empleo de estos líquidos iónicos como lubricantes internos (aditivos antidesgaste) de polímeros.

2.3.7. Tribología de materiales nanoestructurados de matriz polimérica

Algunos aditivos presentes normalmente, incluso en los polímeros denominados puros, como son los plastificantes, pueden reducir la fricción y/o el desgaste debido a su migración hacia la superficie para formar una capa autolubrificante.

La adición deliberada de agentes endurecedores y lubricantes para formar mezclas y materiales compuestos con resistencia al desgaste mejorada es fundamental para el avance de las aplicaciones tribológicas de los polímeros.

Muchos materiales compuestos presentan una resistencia mecánica muy superior a la del material de la matriz, sin embargo, esto puede hacer que su resistencia al desgaste disminuya, de ahí la complejidad de intentar optimizar resistencia mecánica y tribológica.

En los últimos años se ha realizado un gran esfuerzo en el desarrollo de nuevos materiales poliméricos reforzados por adición de nanopartículas, con al menos una dimensión inferior a 100 nm. Se han utilizado nanopartículas metálicas, cerámicas y, en particular, de óxidos metálicos [115-118] para obtener nuevos nanocomposites con la idea de conseguir en éstos propiedades físicas y mecánicas difíciles de conseguir con la adición de partículas de tamaño microscópico.

Se estima que las nanopartículas mejoran el comportamiento tribológico de las matrices poliméricas [116] debido a:

1. La menor abrasión con respecto a las micropartículas ya que se reduce su angularidad.
2. La formación de tribocapas estables y la reducción de los tamaños de las partículas de desgaste.
3. La menor retirada de material durante el deslizamiento ya que las nanopartículas poseen tamaños del mismo orden que las cadenas poliméricas.

Otro tipo de materiales de dimensiones nanométricas como nanotubos y fullerenos también han sido utilizados para la reducción de la fricción y/o el desgaste de algunos polímeros.

Los mayores problemas de estos nuevos nanocomposites se deben a la tendencia de las nanopartículas a aglomerarse y a presentar una distribución no homogénea dentro de la matriz del polímero. Por ello, suele ser preciso añadir otros compuestos que modifiquen superficialmente las nanopartículas impidiendo la adherencia entre ellas y mejorando la compatibilidad con la matriz.

2.3.7.1. Tribología de nanocomposites de matriz termoplástica con nanopartículas de óxidos

En los últimos 25 años ha surgido un gran interés por el desarrollo de nuevos materiales compuestos de matriz polimérica, con la adición de refuerzos de tamaño nanométrico. Estos nuevos materiales, representan la línea de trabajo y desarrollo más importante en el campo de

la Ciencia e Ingeniería de Polímeros, avalada por la aparición de un gran número de artículos científicos y patentes. Las ventajas de estos materiales hay que buscarlas en la gran área superficial que aportan estos nanorefuerzos y que producen en muchos casos mejoras sustanciales en sus propiedades mecánicas, térmicas o propiedades barrera.

Los nanorefuerzos utilizados hasta la fecha son muy variados, encontrando arcillas, óxidos y sulfuros metálicos, nitruros o nanotubos de carbono. Desde el punto de vista de sus aplicaciones tribológicas, todavía son relativamente escasos los trabajos realizados, aunque en los últimos años se observa un interés creciente. Un número importante de trabajos, centran su atención en el uso de óxidos metálicos como nanofase en la obtención de nanocomposites, que posteriormente son estudiados desde aspectos tribológicos. Esta es la razón por la que centraremos nuestra atención en este tipo de nanopartículas.

Para el estudio de las propiedades tribológicas de estos nuevos nanocomposites, se emplearon matrices poliméricas termoestables y termoplásticas. Las resinas epoxi son los materiales más utilizados en el caso de los termoestables, debido a la facilidad que presentan en su transformación y en la dispersión de las nanopartículas en la matriz. En el caso de los termoplásticos, es el grupo de los polímeros de ingeniería los que han encontrado una mayor atención.

Las nanopartículas utilizadas para la obtención de nuevos nanocomposites han sido muy variadas tal y como se comentó anteriormente. De todas las utilizadas, es el grupo de los óxidos metálicos el más numeroso, tal vez debido a la alta dureza que presentan y a su disponibilidad comercial, ya que existe un buen número de compañías que comercializan estos materiales. Los óxidos utilizados en la obtención de estos nuevos nanocomposites para aplicaciones tribológicas son: Al_2O_3 [115,119-127], SiO_2 [128-133], TiO_2 [134,135], CuO [135,136], ZnO [135,137] y ZrO_2 [138-140].

La mayoría de estos nuevos nanocomposites se prepararon disolviendo el polímero en un disolvente orgánico al que se añaden las nanopartículas. Para evitar la aglomeración de las mismas, se procede a su dispersión mediante un sistema de ultrasonidos, posteriormente se evapora el disolvente y se moldea por compresión.

Los datos de desgaste que se presentan en la tabla 2.11, muestran el valor normalizado del desgaste. Para la obtención de este valor, se ha hallado la relación entre el factor de desgaste del polímero puro (W_p) y el factor de desgaste del nanocomposite (W_n). El mejor resultado lo muestra el nanocomposite de PTFE y Al_2O_3 , donde la mejora por la inclusión de las nanopartículas es muy elevada [126]. El PTFE es un polímero que presenta una baja fricción y un moderado desgaste, sin embargo, la inclusión de este tipo de nanopartículas, proporciona un efecto sinérgico del nanocomposite frente al desgaste.

Los datos de fricción se obtuvieron de igual forma, a partir de la relación entre el coeficiente de fricción del polímero puro (μ_p) con respecto al del nanocomposite (μ_n), dando lugar a lo que denominamos fricción normalizada (μ_p/μ_n).

Los resultados que aparecen en la tabla 2.11, de fricción normalizada, presentan en general mejoras moderadas, siendo la nanopartícula de SiO_2 la que mejores resultados proporciona. En algunos casos, incluso hay incrementos en los coeficientes de fricción cuando se añaden

nanopartículas en matrices termoplásticas de poliamidas, PPESK o PTFE [115,119,122,125,126,132].

Tabla 2.11. Resultados de los ensayos tribológicos de nanocomposites de óxidos metálicos en matrices termoplásticas contra aceros.

Matriz	Nanofase	Tamaño	Resultados de Desgaste		Resultados de Fricción		Ref.
			Contenido Óptimo (%)	Wp/Wn	Contenido Óptimo (%)	μ_p/μ_n	
PA6	Al ₂ O ₃	10,4 nm	3 peso	2,36	3 peso	0,94	[119]
	SiO ₂	< 20 nm	2 peso	264,5	2 peso	2,25	[128]
PA1010	SiO ₂	40 nm	1,5 peso	2,75	1,5 peso	1,33	[129]
PA11	SiO ₂	12 nm	15 vol	1,48	10 vol	0,96	[132]
PEEK	Al ₂ O ₃	40 nm	2 peso	11,02	2 peso	2,21	[121]
	SiO ₂	-	5 peso	3	12,5 peso	1,88	[133]
	SiO ₂	< 100 nm	7,5 peso	11,6	15 peso	2,31	[131]
	ZrO ₂	10 nm	7,5 peso	1,81	7,5 peso	1,31	[139]
	ZrO ₂	10 nm	7,5 peso	4,69	12,5 peso	1,69	[140]
PET	Al ₂ O ₃	38 nm	1 peso	2,42	1 peso	1,16	[120]
PI	Al ₂ O ₃	-	4 peso	15,19	3 peso	1,27	[123]
POM	ZrO ₂	30-50 nm	1 peso	1,63	1,5 peso	1,03	[138]
PPESK	Al ₂ O ₃	40 nm	1 vol	11,43	1 vol	0,95	[122]
	SiO ₂	20 nm	14,5 vol	5,54	14,5 vol	2,86	[130]
	TiO ₂	40 nm	1,8 vol	16,49	1 vol	1,28	[134]
PPS	Al ₂ O ₃	33 nm	2 vol	1,43	2 vol	1,1	[124]
	CuO	16-32 nm	2 peso	7,4	4 peso	1,04	[136]
	CuO	30-50 nm	2 vol	4,15	10 vol	1,26	[135]
	TiO ₂	30-50 nm	2 vol	2	2 vol	1,05	[135]
	ZnO	30-50 nm	1 vol	0,35	1 vol	1,23	[135]
PTFE	Al ₂ O ₃	38 nm	20 peso	400,83	0,04 peso	0,98	[115]
	Al ₂ O ₃	50 nm	15 peso	187,83	15 peso	0,71	[125]
	Al ₂ O ₃	80 nm	5 peso	868,8	5 peso	1,01	[127]
	Al ₂ O ₃	80 nm	5 peso	4277,37	5 peso	0,76	[126]
	ZnO	50 nm	15 vol	86,44	12,5 vol	1,05	[137]

En la figura 2.17 se han representado los mejores resultados de fricción y desgaste normalizados para cada uno de los tipos de óxidos utilizados en la preparación de estos nuevos nanocomposites. Como se puede observar, aunque las nanopartículas de Al_2O_3 presentan una mayor reducción en los valores de desgaste (unas 4.200 veces), en relación al polímero puro, sin embargo no presentan ninguna mejora en los valores de fricción.

Si se considera la elección de las nanopartículas en función de la mejora en los valores de fricción, es el SiO_2 el que presenta un mejor comportamiento, con una reducción del desgaste importante.

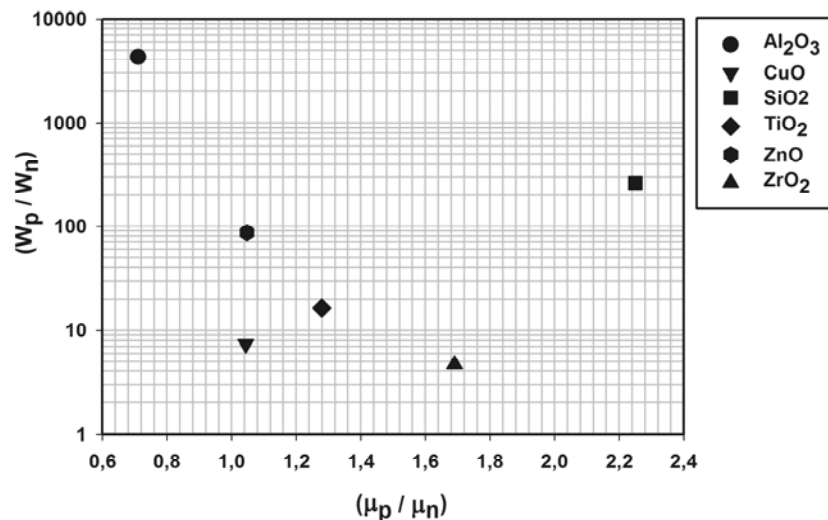


Figura 2.17. Resultados de fricción y desgaste normalizado obtenidos en ensayos tribológicos de nanocomposites de óxidos metálicos en matrices termoplásticas.

Se han propuesto distintos mecanismos para explicar cómo la presencia de estas nanopartículas reduce el desgaste. Uno de ellos, presenta a las nanopartículas como agentes que bloquean la generación de grietas que aparecen en zonas del polímero sin presencia de nanopartículas. También se cree que la reducción del tamaño de la partícula es uno de los mecanismos primarios en la reducción del desgaste en estos sistemas. Los resultados hasta la fecha son muy prometedores, dado que las nanopartículas tienen la capacidad de incorporarse al polímero, favoreciendo la unión de las tribocapas entre el metal y el material. Mediante técnicas de nanoindentación, se han podido estimar en 1.000 nm los espesores de estas tribocapas.

Las nanopartículas de ZnO han despertado un gran interés por su propiedades electroópticas, magnéticas, químicas, mecánicas y tribológicas [141]. Wang y colaboradores [142] señalan a este óxido como un importante nanomaterial para el futuro, después de los nanotubos de carbono.

A pesar de esto, como se puede apreciar en la tabla 2.11 y hasta la fecha, tan sólo se han evaluado las propiedades tribológicas del ZnO utilizando matrices termoplásticas de polisulfuro de fenileno (PPS) [135] y politetrafluoroetileno (PTFE) [137]. Los ensayos con PTFE arrojan buenos resultados en desgaste, no así en el caso del PPS, pero los valores de fricción son muy discretos en ambos casos.

Utilizando policarbonato (PC) como matriz termoplástica, se han desarrollado nuevos nanocomposites [143-145] con la finalidad de conseguir propiedades térmicas, mecánicas, eléctricas y ópticas mejoradas con respecto al polímero base. Aunque existen estudios previos de nanocomposites de PC con ZnO para evaluar las propiedades de fotoestabilización [146] y el desarrollo de nuevos dispositivos electroópticos [147], no hay precedentes de ningún estudio de sus propiedades mecánicas y tribológicas.

Por esta razón, uno de los objetivos que nos planteamos en el presente trabajo es preparar nuevos nanocomposites de ZnO utilizando métodos convencionales de extrusión e inyección para determinar la influencia de las nanopartículas de ZnO en las propiedades térmicas, mecánicas y tribológicas del PC.

Como se comentó en el apartado 2.3.7, una de las estrategias seguidas para evitar la tendencia de las nanopartículas a aglomerarse y a presentar una distribución no homogénea dentro de la matriz del polímero, consiste en modificar superficialmente dichas nanopartículas impidiendo la adherencia entre ellas y mejorando la compatibilidad con la matriz. En este sentido, otro de los objetivos planteados al inicio del presente trabajo, fue la utilización de los LI para la modificación superficial de las nanopartículas de ZnO.

2.4. Líquidos iónicos en nanotecnología

Mientras gran parte de la investigación en líquidos iónicos se centró en un principio en optimizar su conductividad y presión de vapor, hasta muy recientemente no se ha prestado atención a la formación de nanocomposites de líquidos iónicos con especies inorgánicas. La combinación de estructura polar y fuertes interacciones por enlaces de hidrógeno ha abierto nuevas posibilidades para la aplicación de los líquidos iónicos como medios de reacción para la síntesis de materiales nanoestructurados [148].

Recientemente, se ha descrito la preparación de una serie de partículas metálicas utilizando líquidos iónicos como disolventes. En el caso de los óxidos metálicos, la importancia tecnológica de las nanopartículas de óxido de cinc, ha hecho que se hayan realizado numerosos intentos de controlar la morfología de las mismas utilizando líquidos iónicos en su síntesis [149].

Es bien conocido que uno de los problemas de las nanopartículas cristalinas es su elevada energía superficial. Esto hace necesaria su modificación con especies iónicas con el fin de incrementar la estabilidad de sus suspensiones y evitar su agregación [141,150,151]. En este caso, se utiliza otra característica de los líquidos iónicos, su carácter tensioactivo, que les permite modificar superficialmente las nanoestructuras para dar lugar a nanopartículas funcionalizadas [152]. Así, por ejemplo, se han utilizado sales de imidazolio para mejorar la dispersión de nanotubos de carbono en matrices de polímeros [153].

Sin embargo, los procesos de modificación de nanopartículas de óxidos por líquidos iónicos descritos hasta ahora tienen lugar sin modificación del tamaño de las nanopartículas. Por otra parte, la mayoría de estas nanoestructuras presentan morfologías con ángulos agudos. Estas morfologías pueden reducir la resistencia mecánica y las propiedades tribológicas de los nanocomposites obtenidos a partir de ellas. Desde el punto de vista de las propiedades tribológicas, sería deseable obtener nanoestructuras con nanopartículas funcionalizadas de

pequeño tamaño y morfología redondeada, con el fin de prevenir los procesos de abrasión y propagación de grietas.

También existe un gran interés en el estudio de la estabilidad de suspensiones de ZnO en líquidos iónicos, para conocer sus interacciones y posibles aplicaciones como lubricantes o aditivos de éstos. En estudios previos sobre las interacciones entre líquidos iónicos y ZnO monocristalino [154], se pone de manifiesto la importancia que muestra el tipo de anión presente en el LI sobre la modificación superficial y aptitud de lubricación.

En este punto, también hay que señalar que aunque se han realizado estudios acerca del empleo de nanopartículas modificadas superficialmente en matrices epoxi con el objeto de evaluar sus propiedades tribológicas, al inicio de este trabajo no existían precedentes de la utilización de nanopartículas de ZnO modificadas superficialmente con líquidos iónicos para su utilización como refuerzos en matrices termoplásticas.

III. Materiales y Métodos Experimentales

III. Materiales y Métodos Experimentales

3.1. Materiales utilizados en la experimentación

En este trabajo se han realizado ensayos de fricción y desgaste para determinar:

- 1.- El comportamiento tribológico de líquidos iónicos como lubricantes de contactos metal-polímero.
- 2.- Las propiedades tribológicas de nuevos materiales compuestos basados en la dispersión de líquidos iónicos y/o nanopartículas de ZnO, en polímeros.

Para estos fines se han empleado los contactos polímero (puros y modificados) frente a punzones de acero AISI 52100 y de acero inoxidable AISI 316L.

3.1.1. Polímeros

En este apartado se presentan algunos aspectos generales relacionados con los polímeros que se han usado en el desarrollo de esta tesis doctoral y que se recogen en la tabla 3.1, completando la información dada en el Capítulo II. Así, se hace una breve mención a sus propiedades físicas, procesamiento y aplicaciones.

Tabla 3.1. Polímeros empleados.

Polímero	Denominación comercial	Fabricante
Resina epoxi (RE)	Ampreg 22	SP Systems (JEMG Gazechim Composites)
Poliéstereno (PS)	GPC	Sigma - Aldrich
Poliamida 6 (PA6)	Ultramid® B 50	BASF
Policarbonato (PC)	Carbotex (K30MRA)	Kotec Corporation

3.1.1.1. Resina epoxi

El sistema epoxi utilizado corresponde al producto Ampreg 22 para laminación, fabricado por SP Systems (UK), y suministrado por JEMG Gazachim Composites (España).

Esta resina epoxi se puede utilizar tanto para imprimación manual como en procesos de vacío. Presenta baja exotermia y viscosidad, lo que la hace muy adecuada para la fabricación de grandes estructuras de materiales compuestos.

El sistema Ampreg 22 consta de un prepolímero común, el digliciléter del bisfenol A (DGEBA), cuya estructura se representa en la figura 3.1, resultante de la reacción de condensación entre la epiclorhidrina y el bisfenol A, y la posibilidad de utilizar cinco agentes endurecedores distintos, lo que permite un amplio rango de condiciones de curado. En nuestro caso, para la preparación de las probetas objeto de ensayo, se ha utilizado el DGEBA, al que se le añadió un 28% en peso de un endurecedor formado por una mezcla de aminas (2-piperazina-1-iletilamina; 3,6-diazoctano-1,8-diaminatrietilentetramina; 3,6-dioxaoctametilendiamina y 3-aminometil -3,5,5-trimetilciclohexilamina).

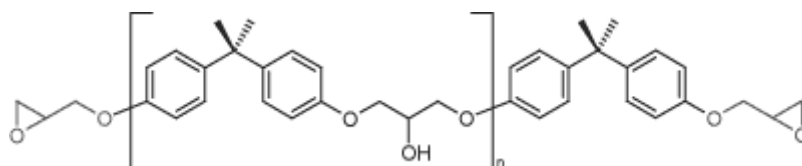


Figura 3.1. Estructura del prepolímero DGEBA.

Como se muestra en el esquema de reacción de la figura 3.2, el mecanismo de curado implica la desaparición de grupos amino, NH, y la aparición de grupos hidroxilo, OH.

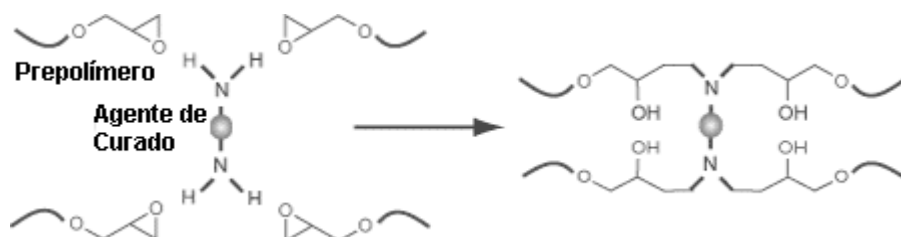


Figura 3.2. Mecanismo de curado de la resina epoxi.

El producto presenta un color amarillo brillante, lo que facilita su identificación durante el procesado. Otra característica importante de esta resina es la ausencia de grupos fenol en su formulación, lo que permite su utilización en procesos con molde abierto, donde puede haber contacto por salpicaduras con la piel.

Sus propiedades mecánicas y térmicas dependen tanto del tipo y proporción del agente de curado empleado, como de las condiciones (temperatura y tiempo) bajo las cuales se realiza el proceso. La información detallada suministrada por el fabricante se puede consultar en http://www.kevra.fi/data/attachments/Ampreg_22_hybrid_PDS.pdf.

3.1.1.2. Poliestireno

El poliestireno utilizado ha sido de calidad GPC (Ref: 182427) suministrado por Sigma-Aldrich Química, S.A (Tres Cantos-Madrid).

Entre sus propiedades, cabe destacar su peso molecular promedio de 280.000, una densidad de 1,047 g/cm³ a 25°C, una temperatura de transición vítrea de 100 °C y un alto índice de transmisión de luz.

Este grado de poliestireno presenta una excelente procesabilidad en moldeo por inyección y puede emplearse para propósitos que requieran buena fluidez a temperaturas de transformación moderadas.

3.1.1.3. Poliamida 6

La poliamida 6 utilizada corresponde a la calidad Ultramid®, grado B 50 de BASF. La granza de forma cilíndrica con un tamaño medio de 2-2,5 mm, presenta una densidad de 1,13 g/cm³ y una absorción de humedad del 2,6% a 23 °C y 50% de humedad relativa (HR).

En cuanto a sus propiedades mecánicas, presenta una resistencia a la tracción de 80 MPa, un módulo de tracción de 3 GPa y una deformación a la rotura mayor del 50%. Cabe destacar su resistencia al impacto, no presentando rotura en los ensayos ISO 179.

Presenta una temperatura de fusión de 220°C y una temperatura de flexión bajo carga de 160°C a 0,46 MPa y de 65° C a 1,8 MPa.

Se trata de una poliamida con alta viscosidad y de propósito general para extrusión muy utilizada para la fabricación de productos semiacabados, tubos, perfiles, film y recipientes que estén en contacto con alimentos, pues cumple los requerimientos de la FDA (Administración de Medicamentos y Alimentos de los EE.UU).

3.1.1.4. Policarbonato

El policarbonato utilizado, fabricado por Kotec Corporation (Japón) corresponde al producto Carbotex K-30MRA. Se trata de un plástico técnico con excelentes propiedades mecánicas y buena estabilidad dimensional.

Este policarbonato en forma de granza, es transparente, presenta mediana viscosidad, una densidad de 1,20 g/cm³ y contiene desmoldeante en una proporción menor al 0,5% en peso, lo que permite su procesado en inyectora.

En cuanto a sus propiedades mecánicas, presenta una resistencia a la tracción de 63 MPa, un módulo de flexión de 2.160 MPa y una deformación a la rotura del 120%. Sus propiedades a impacto son notables, presentando valores de resiliencia de 780 J/m en probetas con entalla en V. Presenta un índice de fluidez (MFR) de 15 g/10 min y una temperatura de flexión bajo carga de 132°C a 1,8 MPa.

El PC Carbotex® K-30MRA se ha convertido en un material clave para una amplia gama de aplicaciones. Así se emplea en la fabricación de equipos de ofimática, telefonía móvil y comunicaciones. También en elementos de máquinas de precisión (relojes y cámaras digitales), en máquinas y herramientas eléctricas, electrodomésticos, lámparas decorativas y piezas eléctricas y electrónicas.

3.1.2. Punzones de acero

Para los ensayos tribológicos punzón sobre disco se han utilizado punzones de acero AISI 52100 (acero para cojinetes de bolas, templado y revenido a 200° C, HRC = 60-63) y de acero inoxidable AISI 316L, con la geometría mostrada en la figura 3.3a. y con un radio de curvatura de 0,8 mm (figura 3.3b). Estos punzones fueron fabricados por UTIGEN, S.L.

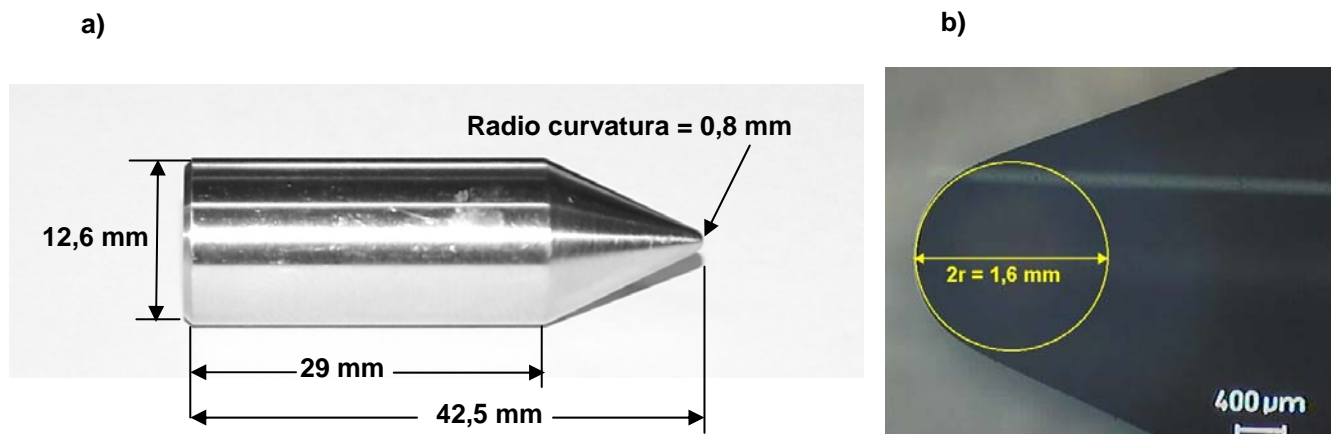


Figura 3.3. a) Geometría de los punzones. b) Radio de curvatura de los punzones.

En la tabla 3.2 se muestra la composición química de estos aceros, proporcionada por el fabricante.

Tabla 3.2. Composición química de los punzones utilizados.

Acero AISI 52100					
% en peso					
C	Cr	Mn	Si	P	S
1,00	1,44	0,27	0,26	0,010	0,008

Acero AISI 316L							
% en peso							
Máx							
C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni	Mo
0,03	2,00	1,00	0,030	0,045	16,50-18,50	10,00-13,00	2,00-2,50

Para los ensayos a temperatura variable, realizados en el tribómetro Microtest MT/30/SCM/T, se utilizaron bolas de acero AISI 52100 templado, con un diámetro de 1,59 mm (1/16") (figura 3.4) suministradas por "Euro Products Limited", y los punzones de acero inoxidable AISI 316L antes descritos y adaptados al tribómetro (figura 3.5).



Figura 3.4. Punzón con bola de acero AISI 52100.

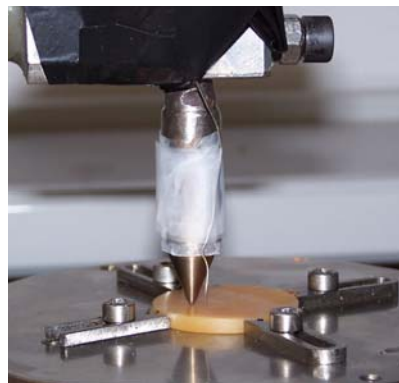


Figura 3.5. Punzón de acero AISI 316L.

3.1.3. Anillos de acero

Para los ensayos tribológicos segmento-anillo se han utilizado anillos de acero al carbono AISI 1015 con dureza 118 HV y con una rugosidad superficial $R_a = 0,10 \mu\text{m}$. En la figura 3.6 se muestra su geometría.

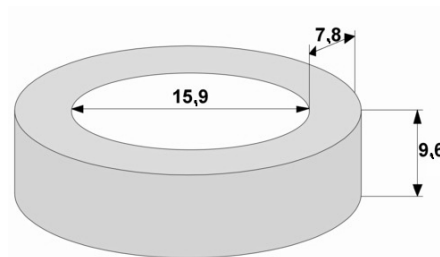


Figura 3.6. Geometría de los anillos utilizados en los ensayos segmento-anillo.

En la tabla 3.3 se indica la composición química del acero.

Tabla 3.3. Composición química de los anillos utilizados.

Acero AISI 1015			
% en peso			
C	Mn	P	S
0,12-0,18	0,30-0,60	$\leq 0,04$	$\leq 0,05$

3.1.4. Líquidos iónicos

Los líquidos iónicos empleados en los ensayos, son sales formadas por un catión orgánico y un anión inorgánico, líquidas a temperatura ambiente, con la formulación general que se muestra en la figura 3.7. Fueron suministrados por Fluka Chemie GmbH (Alemania).

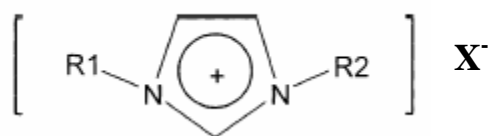


Figura 3.7. Fórmula general de los líquidos iónicos utilizados.

En la tabla 3.4 se muestran los distintos líquidos iónicos utilizados en los ensayos con la abreviatura empleada para su denominación.

Tabla 3.4. Líquidos iónicos empleados en los ensayos.

LI	R ₁	R ₂	X ⁻	Denominación
LI1	CH ₃	C ₂ H ₅	BF ₄ ⁻	Tetrafluoroborato de 1-etil, 3-metilimidazolio
LI2		C ₆ H ₁₃		Tetrafluoroborato de 1-hexil, 3-metilimidazolio
LI3		C ₈ H ₁₇		Tetrafluoroborato de 1-octil, 3-metilimidazolio
LI4		C ₆ H ₁₃	PF ₆ ⁻	Hexafluorofosfato de 1-hexil, 3-metilimidazolio
LI5		C ₂ H ₅	(CF ₃ SO ₃) ⁻	Trifluorometanosulfonato de 1-etil, 3-metilimidazolio
LI6		C ₂ H ₅	(4-CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₃) ⁻	Tosilato de 1-etil, 3-metilimidazolio

Estos seis líquidos iónicos se han utilizado tanto como lubricantes puros, como en forma de aditivos de los polímeros para la preparación de las nuevas dispersiones. Los datos de propiedades físicas corresponden a los facilitados por el fabricante de los líquidos iónicos, que en algunos casos han sido completados con los recogidos en la bibliografía. Los análisis realizados por termogravimetría se han llevado a cabo en el equipo Shimadzu TGA-50 (Apartado 3.2.3.2), con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Los ensayos se han realizado en atmósfera de N₂ (hasta 800 °C) y en aire estático (hasta 600 °C).

Los espectros de infrarrojos se han registrado con un espectrofotómetro Nicolet Magna FT-550 (Apartado 3.2.3.4) que se controla mediante el software Omnic 2.1 desde un PC. La muestra se prepara colocando una gota del material entre dos láminas de polietileno. Las absorciones debidas al soporte se encuentran a 2.960, 2.840, 1.455, 1.370, 728 y 718 cm⁻¹.

Las principales bandas de infrarrojo (cm⁻¹) asignadas al catión imidazolio y a los distintos aniones de los líquidos iónicos utilizados, se indican en la tabla 3.5.

Tabla 3.5. Principales bandas FT-IR (cm^{-1}) asignadas a los líquidos iónicos empleados en los ensayos.

Grupo	Banda, cm^{-1}
C-H aromático	3171, 3124
C-H alifático	2966, 2939, 2878
Anillo	1575, 1467, 1170
MeC-H	1431, 1386
C-F	1400-1000, 780-680
SO ₂	1350-1310, 1160-1120
P-F	1100-760
B-F	1050

3.1.4.1. LI1

Como LI1 se denomina al líquido iónico tetrafluoroborato de 1-etil, 3-metilimidazolio, cuya estructura química se muestra en la figura 3.8. Es un líquido iónico de cadena corta, con flúor y boro en el anión.

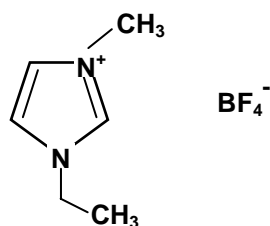


Figura 3.8. Estructura molecular del LI1.

Propiedades físicas

- ★ Temperatura de fusión: 15 °C.
- ★ Temperatura de descomposición: 459 °C.
- ★ Densidad (25 °C): 1,30 g/cm³.
- ★ Viscosidad (20 °C): 113,20 mm²/s.

Termogravimetría

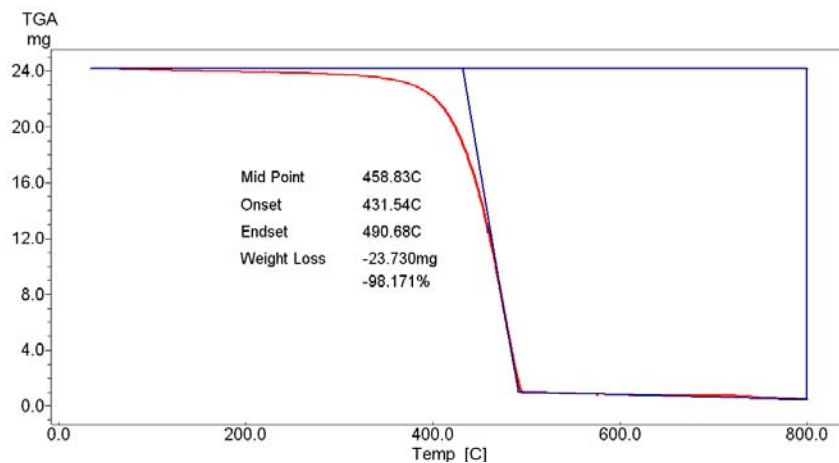


Figura 3.9. Análisis termogravimétrico en N₂ del LI1.

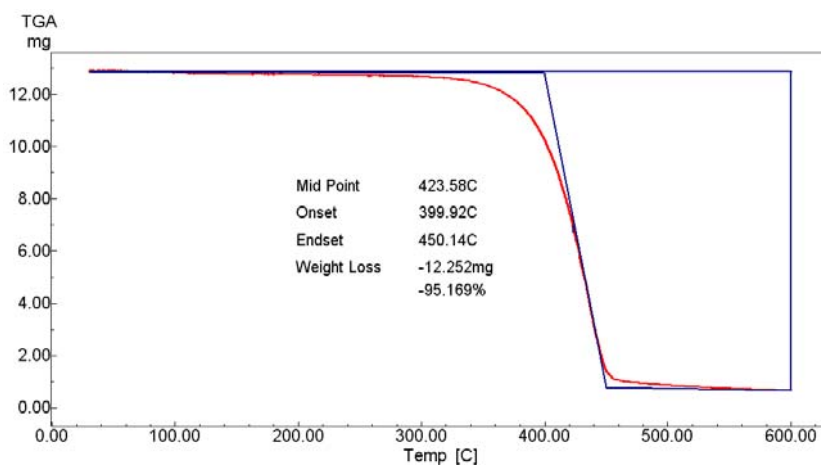


Figura 3.10. Análisis termogravimétrico en aire del LI1.

Espectroscopía infrarroja

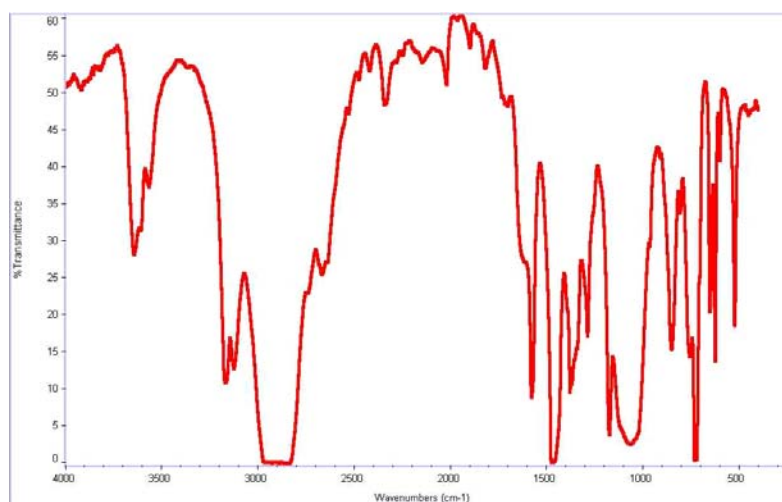


Figura 3.11. Espectro infrarrojo del LI1.

3.1.4.2. LI2

El líquido iónico tetrafluoroborato de 1-hexil, 3-metilimidazolio se ha denominado como LI2 (ver figura 3.12). Con el mismo anión que el LI1, este aditivo posee un catión de cadena más larga.

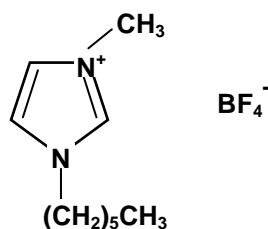


Figura 3.12. Estructura molecular del LI2.

Propiedades físicas

- * Temperatura de fusión: - 82 °C.
- * Temperatura de descomposición: 432 °C.
- * Densidad (20 °C): 1,15 g/cm³.
- * Viscosidad (20 °C): 194,08 mm²/s.

Termogravimetría

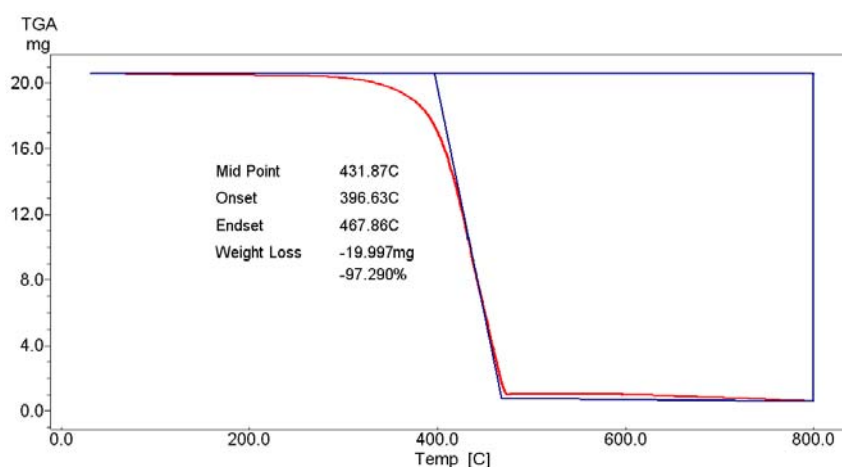


Figura 3.13. Análisis termogravimétrico en N₂ del LI2.

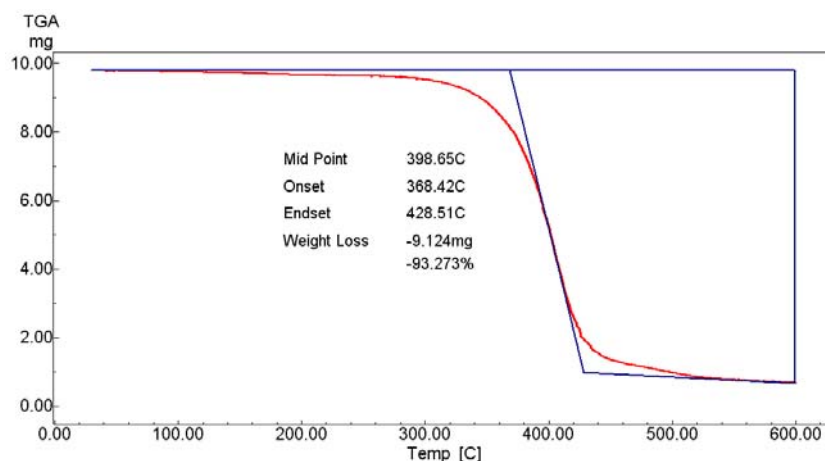


Figura 3.14. Análisis termogravimétrico en aire del LI2.

Espectroscopía infrarroja

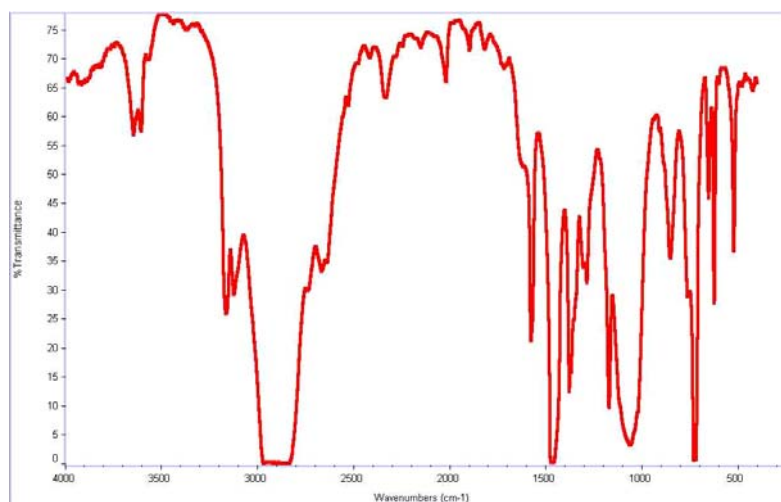


Figura 3.15. Espectro infrarrojo del LI2.

3.1.4.3. LI3

Denominamos LI3 al tetrafluoroborato de 1-octil, 3-metilimidazolio (ver figura 3.16). Es el tercer aditivo utilizado con flúor y boro en el anión, en este caso con la cadena más larga de las utilizadas.

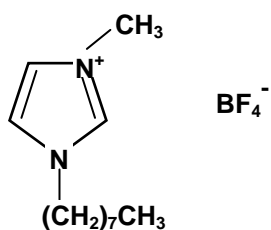


Figura 3.16. Estructura molecular del LI3.

Propiedades físicas

- * Temperatura de fusión: - 82 °C.
- * Temperatura de descomposición: 417 °C.
- * Densidad (20 °C): 1,12 g/cm³.
- * Viscosidad (20 °C): 344,35 mm²/s.

Termogravimetría

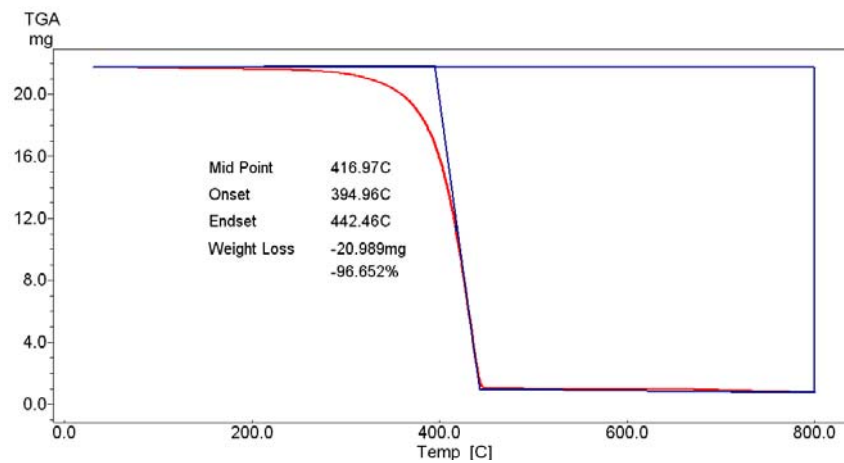


Figura 3.17. Análisis termogravimétrico en N₂ del LI3.

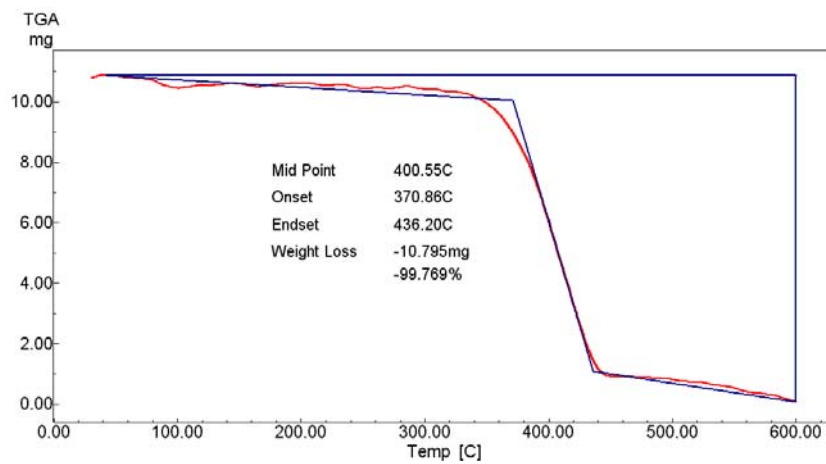


Figura 3.18. Análisis termogravimétrico en aire del LI3.

Espectroscopía infrarroja

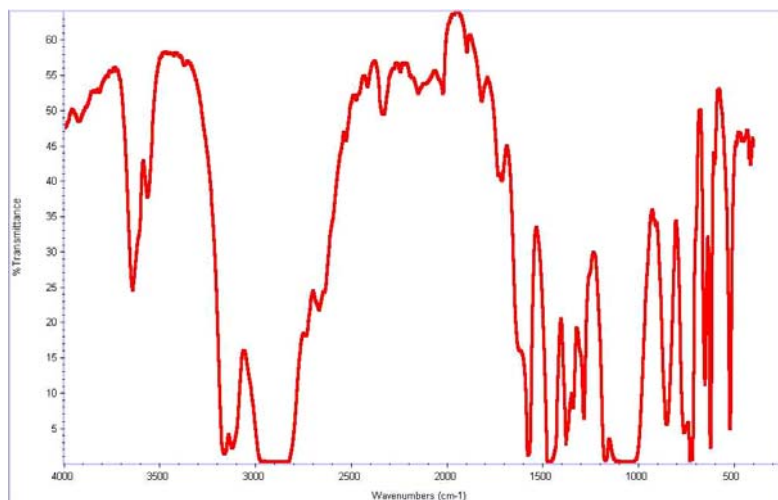


Figura 3.19. Espectro infrarrojo del LI3.

3.1.4.4. LI4

Denominamos así al hexafluorofosfato de 1-hexil, 3-metilimidazolio (figura 3.20), un líquido iónico de cadena larga, conteniendo flúor y fósforo en su anión.

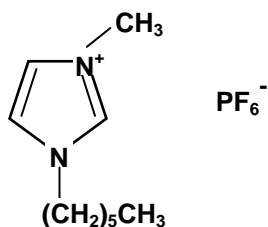


Figura 3.20. Estructura molecular del LI4.

Propiedades físicas

- ★ Temperatura de fusión: - 74 °C.
- ★ Temperatura de descomposición: 459 °C.
- ★ Densidad (20 °C): 1,30 g/cm³.
- ★ Viscosidad (20 °C): 547,70 mm²/s.

Termogravimetría

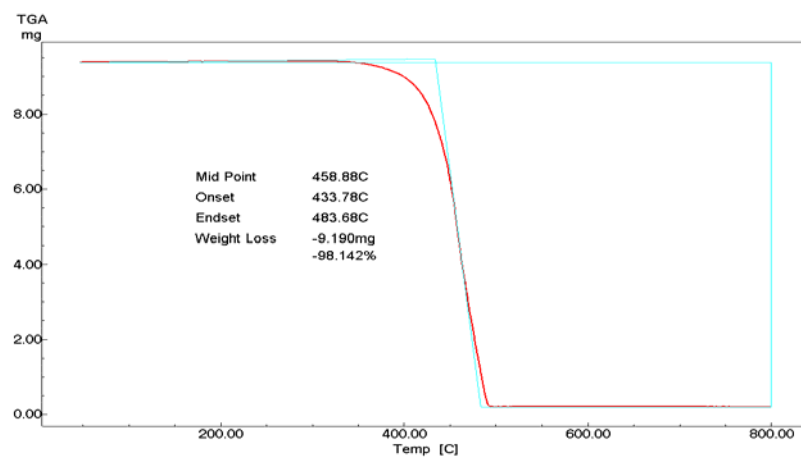


Figura 3.21. Análisis termogravimétrico en N₂ del LI4.

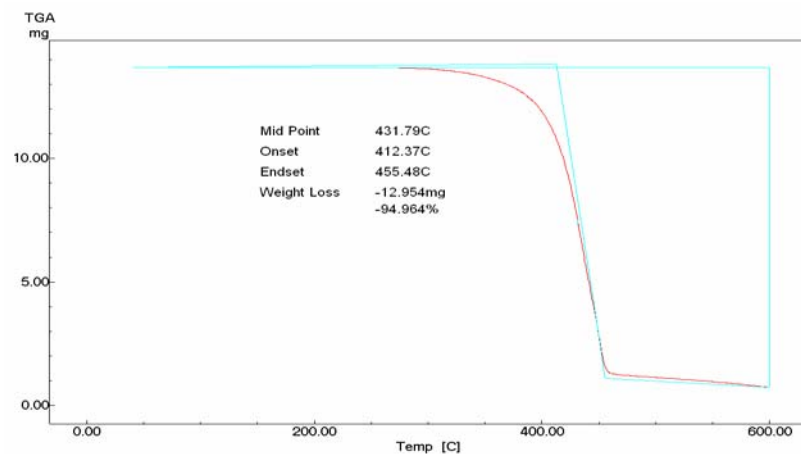


Figura 3.22. Análisis termogravimétrico en aire del LI4.

Espectroscopía infrarroja

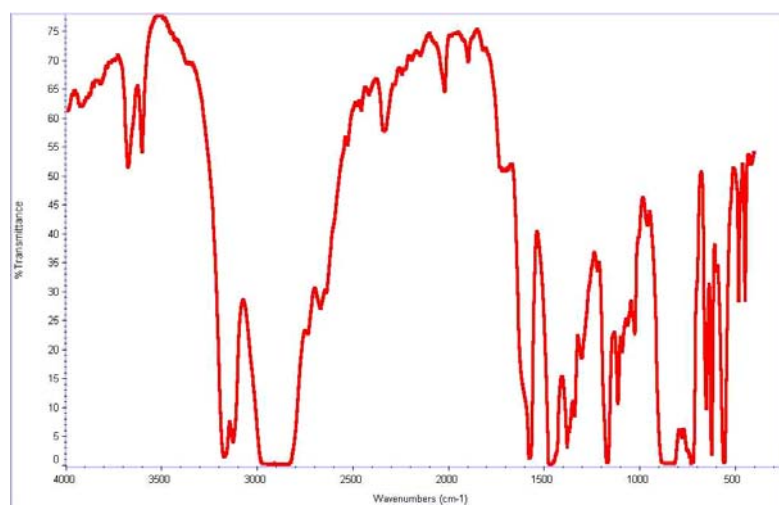


Figura 3.23. Espectro infrarrojo del LI4.

3.1.4.5. LI5

Denominamos LI5 al líquido iónico trifluorometanosulfonato de 1-etil, 3-metilimidazolio (ver figura 3.24). Es un líquido iónico de cadena corta, con flúor y azufre en su anión.

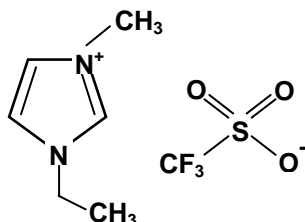


Figura 3.24. Estructura molecular del LI5.

Propiedades físicas

- ★ Temperatura de fusión: - 12 °C.
- ★ Temperatura de descomposición: 424 °C.
- ★ Densidad (20 °C): 1,39 g/cm³.
- ★ Viscosidad (20 °C): 37,20 mm²/s.

Termogravimetría

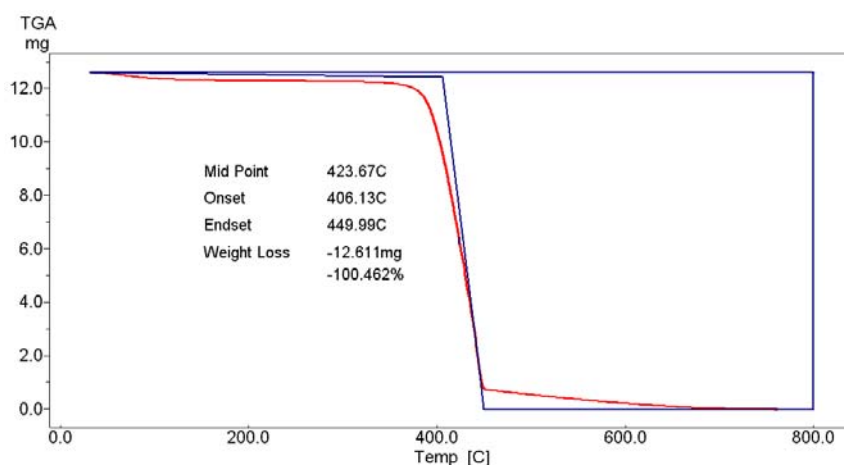


Figura 3.25. Análisis termogravimétrico en N₂ del LI5.

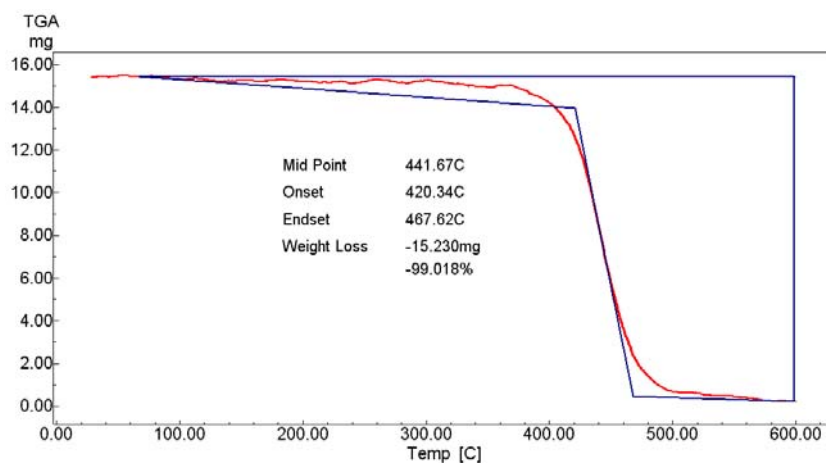


Figura 3.26. Análisis termogravimétrico en aire del LI5.

Espectroscopía infrarroja

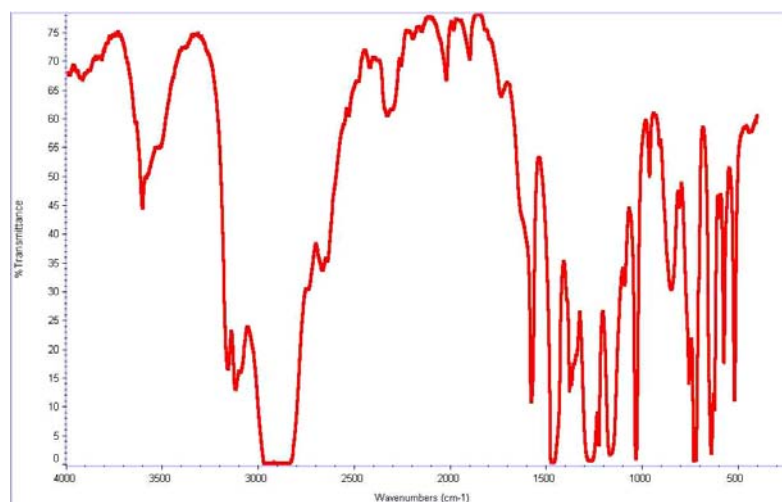


Figura 3.27. Espectro infrarrojo del LI5.

3.1.4.6. LI6

Llamamos LI6 al líquido iónico tosionato de 1-etil, 3-metilimidazolio (figura 3.28). Es otro de los líquidos iónicos de cadena corta, con azufre en su anión.

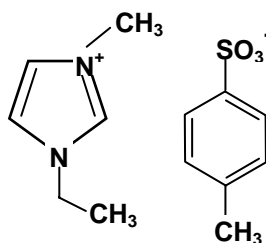


Figura 3.28. Estructura molecular del LI6.

Propiedades físicas

- ★ Temperatura de fusión: - 45 °C.
- ★ Temperatura de descomposición: 370 °C.
- ★ Densidad (20 °C): 1,23 g/cm³.
- ★ Viscosidad (20 °C): 872,6 mm²/s.

Termogravimetría

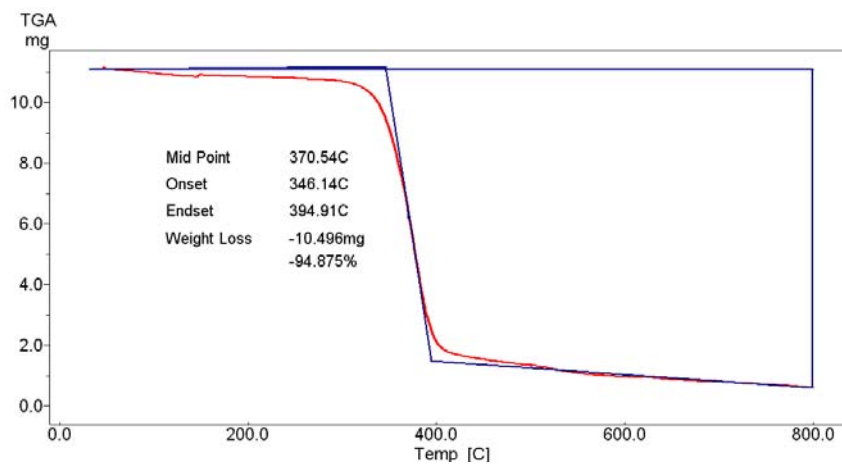


Figura 3.29. Análisis termogravimétrico en N₂ del LI6.

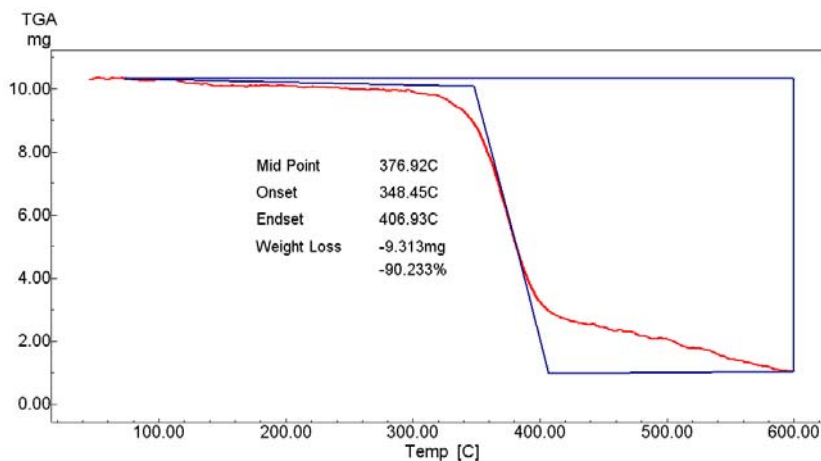


Figura 3.30. Análisis termogravimétrico en aire del LI6.

Espectroscopía infrarroja

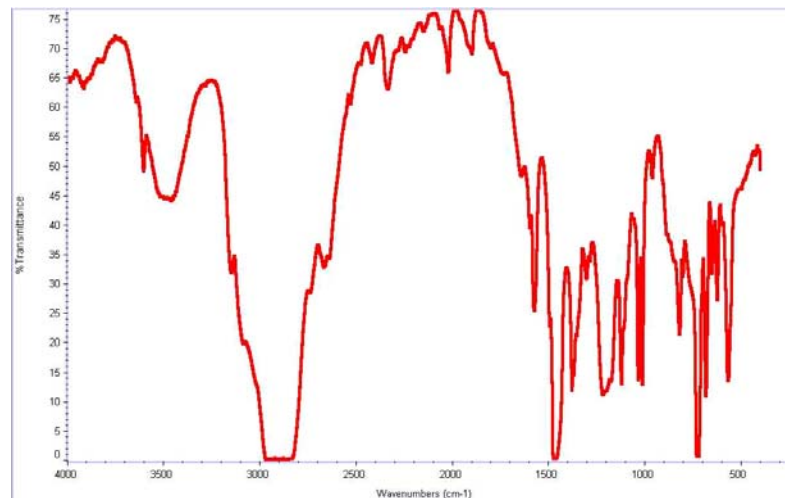


Figura 3.31. Espectro infrarrojo del LI6.

3.1.5. Nanopartículas de óxido de cinc

Se han empleado nanopartículas de ZnO en forma de polvo de pureza superior al 99% y con un tamaño medio de partícula de 53 nm, suministradas por Aldrich. Entre las propiedades dadas por el fabricante, cabe destacar:

- ★ Peso molecular: 81,39
- ★ Densidad (20°C): 5,61 g/cm³
- ★ Área superficial: 21 m²/g

Estas nanopartículas de ZnO suscitan un gran interés debido a las nuevas propiedades electroópticas, magnéticas, químicas, mecánicas y tribológicas que presentan. En este sentido, algunos investigadores como Wang y colaboradores [142], señalan a este óxido como un importante nanomaterial para el futuro, después de los nanotubos de carbono.

3.2. Equipos empleados en la experimentación

En el proceso experimental seguido durante el desarrollo de la presente tesis se han utilizado numerosos equipos que se han clasificado en:

- Equipos empleados para la obtención de probetas.
- Equipos empleados en el acondicionamiento de las probetas.
- Equipos empleados en las Técnicas de Caracterización.
- Equipos empleados en las Técnicas de Ensayo.

3.2.1. Equipos empleados para la obtención de probetas

3.2.1.1. Molino

La molienda de la granza y la posterior mezcla de ésta con las nanopartículas de ZnO y/o con los líquidos iónicos utilizados para la obtención de las nuevas dispersiones, se ha realizado en un molino ultracentrífugo RETSCH, modelo ZM 200 como el que se muestra en la figura 3.32.



Figura 3.32. Molino RETSCH, modelo ZM 200.

Este molino se emplea para la molienda fina y ultrarrápida de materiales blandos a semiduros y fibrosos. La trituration se realiza por efectos de impacto y cizallamiento entre el rotor y el tamiz anular estacionario. El material alimentado pasa por la tolva antirrebote y cae sobre el rotor. Éste es proyectado radialmente hacia afuera por la aceleración centrífuga y choca con los dientes cuneiformes del rotor que giran a gran velocidad, los cuales realizan la trituration gruesa. La trituration fina se realiza entre el rotor y el tamiz. Esta trituration en dos etapas hace posible la preparación especialmente cuidadosa y rápida de la muestra. Como el material se queda por muy corto tiempo en la cámara de molienda, las propiedades características de la muestra no se modifican. El material triturado se recoge en el recipiente colector que rodea a la cámara de molienda.

En la tabla 3.6 se resumen las principales características del equipo.

Tabla 3.6. Características técnicas del molino RETSCH, modelo ZM 200.

Granulometría de entrada	Hasta 10 mm
Granulometría final	< 40 μm
Velocidad del motor a 50 Hz	6.000 – 18.000 rpm
Velocidad periférica del motor	30,9 – 92,8 m/s
Potencia motriz	Aprox. 1.300 W

3.2.1.2. Horno

Para el secado y calentamiento de la granza se empleó un horno marca HOBERSAL con una potencia de 1.200 W y una tensión de alimentación de 220 V. La temperatura máxima que alcanza es de 1.200 °C.

3.2.1.3. Empastilladora metalográfica

Tanto las probetas de poliestireno puro como las nuevas dispersiones con LI1, se obtuvieron mediante moldeo por compresión. Esta técnica de transformación de plásticos consiste en introducir el material en un molde caliente abierto, cerrándolo posteriormente mediante una prensa hidráulica. El polímero, normalmente en forma de granza, se deposita entre los dos platos calientes de la prensa y se somete a un ciclo de presión y temperatura para conseguir moldearlo con la forma deseada.

Las dispersiones con contenidos en LI1 menores del 3% en peso, se obtuvieron con la ayuda de una empastilladora metalográfica hidráulica de la marca BUEHLER modelo Metaserv. Esta empastilladora permite la obtención de probetas en forma de disco controlando la presión y la temperatura.

3.2.1.4. Prensa

Dado el efecto refrigerante del LI1 sobre el PS, como se pudo comprobar en el estudio termomicroscópico realizado a estas muestras en una platina de calentamiento TMS 94 de Linkam Scientific; para contenidos de LI1 $\geq 3\%$ y con el fin de conseguir mezclas homogéneas, fue necesario obtener estas dispersiones mediante moldeo por compresión, calentando en un horno a 250° C durante 30 minutos y utilizando una prensa hidráulica de accionamiento manual marca BECKMAN con una capacidad máxima de 16 Tm.

3.2.1.5. Extrusora

Para obtener una mezcla homogénea en las probetas de PA6 puras y modificadas con LI4, se utilizó una extrusora LEISTRITZ tipo ZSE18 HP (figura 3.33).



Figura 3.33. Extrusora LEISTRITZ tipo ZSE18 HP.

La extrusión es un proceso continuo utilizado para obtener una mezcla homogénea de formulaciones poliméricas más o menos complejas con aditivos, cargas, colorantes, etc. Durante el proceso de extrusión, el termoplástico se funde y mezcla con los aditivos, mediante el calor aportado por el sistema de calefacción o atemperado de la máquina y por la fricción entre el material, el tornillo y las paredes del cilindro (plastificación).

Durante el proceso, el material es arrastrado a lo largo del cilindro y debido a la presión, forzado a salir por una boquilla cuya geometría determina la forma final del producto.

De manera general las extrusoras se clasifican en monohusillo (cuando sólo tienen un tornillo) y de doble husillo (cuando contienen dos tornillos). Nos centraremos en las extrusoras de doble husillo, ya que la empleada en el desarrollo de esta tesis es de este tipo. De éstas, las hay de diferentes tipos que se diferencian por el grado de entremezclado, el sentido de la rotación (co- o contrarrotantes), por el diseño de los tornillos, por la velocidad máxima de giro del tornillo y por la relación L/D (longitud/diámetro).

La utilizada en concreto es de doble husillo corrotante, ya que los tornillos giran en la misma dirección. El entremezclado se refiere a la distancia máxima a la cual los filetes de uno de los tornillos se proyectan dentro de los canales del otro tornillo. Dependiendo de la distancia entre los tornillos y el tamaño de los filetes, se distinguen tres tipos de entremezclado: completo, parcial y no entremezclado. Este último a su vez puede dividirse en no entremezclado con distancia y no entremezclado sin distancia, también denominado tangencial.

De manera general, una extrusora está compuesta por una tolva, un husillo y un sistema atemperador. Mediante la tolva se alimenta la extrusora con el material que se va a transformar. Para facilitar la alimentación del material, suele dotarse de un dispositivo de agitación suplementario o bien de un pequeño tornillo que permite controlar la velocidad de alimentación.

El husillo desempeña multitud de funciones, como cargar, transportar, fundir y homogeneizar el plástico, y por ello es considerado como la pieza clave de la extrusora. En general, dispone de tres zonas diferenciadas que permiten transformar la mayoría de los termoplásticos en condiciones térmica y económicamente satisfactorias. En la zona de alimentación se produce la carga del material todavía sólido y empieza su transporte y fundido. En esta zona, los elementos del tornillo son filetes separados y con una profundidad de canal mayor que en las otras zonas. En la zona de compresión el material fundido es compactado gracias a la profundidad del filete cada vez menor. En la zona de plastificado se compacta y homogeneiza el material y se aplica la presión suficiente para que adopte la forma de la boquilla. Dependiendo del tipo de cabezal o boquilla que se coloque a la salida de la extrusora podemos obtener granza, lámina, tubo, etc.

El cilindro debe tener la longitud suficiente (L), que proporcione la mayor superficie de transmisión de calor posible, y de 16 a 40 veces mayor que el diámetro del tornillo (D), para obtener un mezclado y una homogeneización eficiente del material. La relación entre la longitud y el diámetro del husillo, se expresa como L/D . Este cociente, por tanto, determina la capacidad de plastificado del husillo.

Independientemente del diseño que presenten, hay una serie de condiciones que deben cumplir todos los husillos y, por ende, todas las extrusoras:

- Permitir un transporte constante, sin grandes pulsaciones.
- Producir una masa fundida térmica y mecánicamente homogénea.
- Permitir la transformación del material por debajo de su límite de degradación térmica, química o mecánica.

Para conseguir la fusión total del material dentro de la extrusora, además de la fricción, es necesario un aporte externo de calor mediante un sistema de atemperado. Este sistema se halla dividido en varias zonas, que pueden calentarse o enfriarse de forma independiente. De este modo se puede conseguir la distribución de temperatura deseada dentro del cilindro. El control de las temperaturas se efectúa mediante termopares.

La extrusora LEISTRITZ tipo ZSE18 HP utilizada es de doble husillo corrotante y dispone de siete zonas distintas de calefacción/refrigeración independientes. En la tabla 3.7 se pueden ver las características técnicas de dicha extrusora.

Tabla 3.7. Características técnicas de la extrusora LEISTRITZ tipo ZSE18 HP.

Largo del módulo principal	40 D = 712 mm
Número de tornillos	2
Diámetro del tornillo	17,8 mm
Largo del tornillo	712 mm
Sentido de giro del tornillo	Ambos izquierda en dirección desplazamiento
Par de husillo	2 x 35,5 Nm
Temperatura del cilindro	Máximo 400° C

Se usó el cabezal de granza para obtener tanto la granza de los polímeros puros como de las distintas mezclas de éstos con líquidos iónicos y/o nanopartículas, en su caso.

3.2.1.6. Máquina de inyección

Para la fabricación de las probetas de PA6 y PC tanto puras como modificadas con los líquidos iónicos y/o las nanopartículas de ZnO se utilizó una máquina de inyección DEU 250H55 mini VP (ver figura 3.34).

Como se puede ver en el esquema de la figura 3.35, consta de una unidad de inyección (o de plastificación), compuesta esencialmente de un cilindro rodeado por un sistema de calefacción y en su interior un husillo que tiene dos movimientos: gira sobre sí mismo y además se mueve hacia delante y atrás en la dirección de su eje.

En un extremo del cilindro se encuentra la tolva de alimentación y el panel que permite ajustar y controlar los parámetros del proceso. En el otro extremo se encuentra una boquilla que conecta con la unidad de cierre. La función de esta unidad es fundir el polímero, homogeneizarlo, transportarlo, dosificarlo e inyectarlo en el molde.



Figura 3.34. Máquina de inyección DEU 250 H55 mini VP.

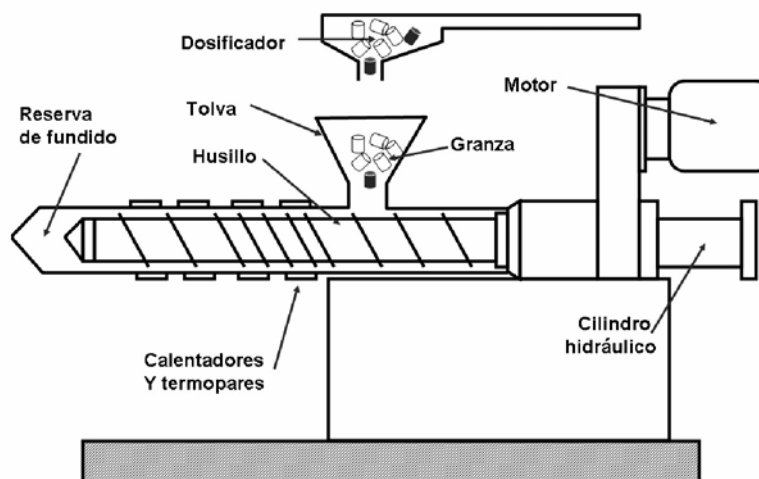


Figura 3.35. Diseño genérico de la unidad de inyección.

El calentamiento del material se efectúa utilizando dos procedimientos distintos: mediante conducción térmica (resistencias calefactoras) y mediante calentamiento mecánico por fricción (rotación del husillo). Los parámetros fundamentales que deben controlarse durante el proceso de inyección son: la velocidad de giro del husillo, la temperatura y la contrapresión de plastificación y dosificación.

El diseño del husillo tiene una importancia fundamental para un buen proceso de plastificación. Los parámetros que caracterizan los husillos son dos: la relación L/D (longitud/diámetro) y la relación de compresión, que es la relación entre la altura del filete del tornillo medido en la zona de alimentación (próximo a la tolva) y la altura medida en la zona de homogeneización.

La elección de los parámetros de inyección más idóneos, está ligada al tipo de máquina y diámetro del husillo que se usa. Una velocidad de giro del husillo excesiva, empeora de forma

sensible la calidad de la plastificación, provocando que exista material sin fundir, y por tanto una mala inyección.

Cuanto más alto sea el valor L/D , más largo será el recorrido que la masa fundida debe hacer desde la tolva al molde. Ha de alcanzarse un compromiso, ya que un valor elevado de L/D produce una mejor plastificación del material, pero también puede acarrear problemas de degradación por el excesivo tiempo que debe permanecer el material en la cámara.

En cuanto a la unidad de cierre, el elemento más importante es el molde que se divide en dos partes como mínimo, y que se fijan a las placas de sujeción. Normalmente una parte del molde permanece fija, unida a una placa estática, mientras que la otra se desplaza, unida a una placa móvil. Ésta se mueve sobre unas guías mediante un sistema de accionamiento hidráulico.

Como se puede observar en la figura 3.36, el molde instalado en la máquina permite obtener tres tipos de probetas distintas, probetas para ensayos tribológicos punzón sobre disco, para ensayos tribológicos segmento-anillo y probetas para ensayos mecánicos.

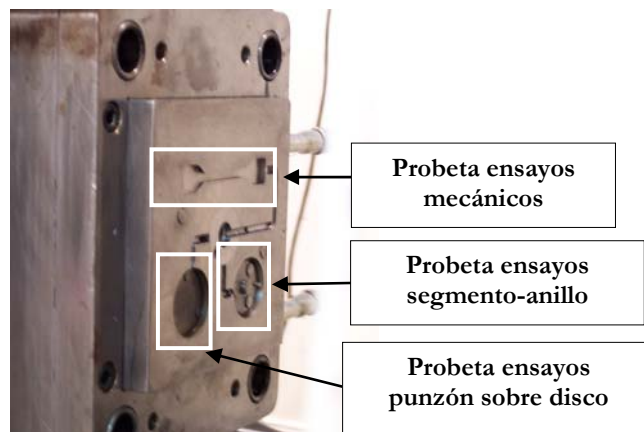


Figura 3.36. Parte fija del molde utilizado.

Además del molde y del sistema de accionamiento, la máquina dispone de un sistema de atemperado que permite mantener constante la temperatura del molde. La función esencial de la unidad de cierre es obtener una pieza con una determinada forma, en las mejores condiciones. Durante la inyección del material dentro del molde se han controlado los parámetros de velocidad de inyección, presión de inyección y tiempo de enfriamiento, los cuales afectan a las propiedades finales de las piezas.

En la tabla 3.8 se recogen las principales características técnicas de la inyectora utilizada.

Tabla 3.8. Características técnicas de la inyectora DEU 250H55 mini VP.

Díámetro nominal del husillo	20 mm
Presión de inyección máxima	210 MPa
Volumen de inyección máximo, material PS	25 cm ³
Relación L/D del husillo	20
Fuerza máxima de cierre	250 kN

3.2.2. Equipos usados para acondicionamiento probetas

3.2.2.1. Pulidora metalográfica

Se empleó una pulidora de la casa BUEHLER modelo Phoenix Beta (figura 3.37) para pulido de las superficies de las probetas de PS y de RE hasta conseguir valores de rugosidad superficial (R_a) inferiores a 0,5 micras.



Figura 3.37. Pulidora metalográfica.

3.2.2.2. Rugosímetro

Para medir la rugosidad de las probetas se ha utilizado el rugosímetro mecánico Profitest SM-7 (figura 3.38). Este equipo permite evaluar y medir la rugosidad según tres normas: DIN, ISO y CNOMO. En el presente trabajo se ha utilizado la norma DIN 4768 [155].

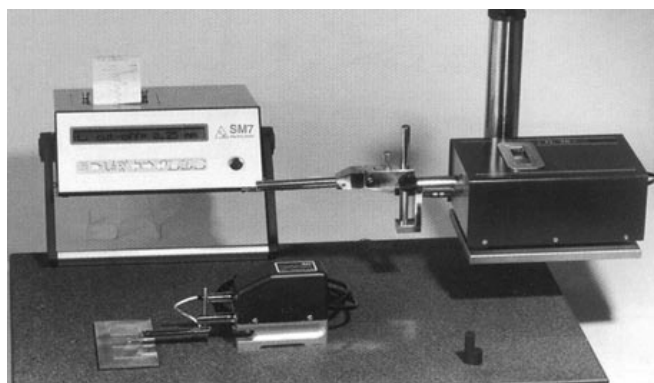


Figura 3.38. Rugosímetro SM-7.

Tanto con la norma DIN como con la ISO se puede seleccionar tanto el recorrido entre puntos de lectura o *cut off* (a elegir entre 0,25; 0,8 y 2,5 mm) como el número de puntos de

lectura (entre 2 y 32). El valor de *cut off* se elegirá en función de la rugosidad media esperada en las probetas.

El rugosímetro va equipado con una pantalla digital LCD y un teclado de membrana con autorrepetición que permiten, junto con el menú, la configuración y ejecución de todas las funciones.

3.2.2.3. Cámara climática

En el caso de los polímeros puros (PA6 y PC) y dispersiones de éstos con los aditivos empleados, cuyas propiedades muestran una considerable dependencia con la temperatura y el grado de humedad, fue necesario estabilizar las probetas a 25°C y 50% HR durante 24 horas, en una cámara atmosférica SANYO MTH-2200 previamente a su caracterización y a la realización de los ensayos mecánicos y tribológicos, de acuerdo con la norma ISO 291 [156].

3.2.2.4. Cortadora de precisión

El corte de las distintas probetas para su caracterización microscópica y ensayos DMA, se ha realizado con una cortadora de precisión ISOMET 4000 de la casa BUEHLER, con disco de corte de diamante (ver figura 3.39).



Figura 3.39. Cortadora de precisión.

3.2.3. Equipos utilizados en técnicas de caracterización

Se han utilizado numerosos equipos para la caracterización fisicoquímica y estructural de los materiales estudiados en la presente tesis.

3.2.3.1. Calorímetro diferencial de barrido

Para la determinación de las características térmicas de los líquidos iónicos y de los polímeros, tanto puros como modificados, se utilizó un calorímetro diferencial de barrido DSC-822e de Mettler Toledo (figura 3.40). Las características principales del equipo son:

- ★ Intervalo de temperatura: -150 – 700 °C.
- ★ Exactitud térmica: $\pm 0,2$ °C.
- ★ Reproducibilidad térmica < 0,1 °C.
- ★ Velocidad de calentamiento de 0 a 200 °C/min. en incrementos de 0,01 °C.
- ★ Tiempo de respuesta < 2,3 s.
- ★ Resolución: 0,04 μ W.
- ★ Temperatura modulada.
- ★ Software STARe.
- ★ Robot automuestreador de 34 posiciones.
- ★ Controlador de gases de purga.

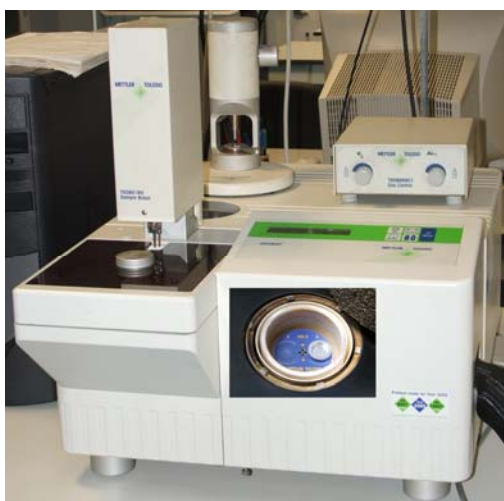


Figura 3.40. Calorímetro con detalle del borno.

3.2.3.2. Termobalanza

El análisis termogravimétrico tanto de los líquidos iónicos como de las muestras de polímeros, se realizó en una microbalanza Shimadzu TGA-50, con un rango de calentamiento desde temperatura ambiente hasta 1.500 °C.

3.2.3.3. Analizador dinámico-mecánico (DMA)

Se utilizó un analizador dinámico-mecánico DMA Q800 de TA Instruments (ver figura 3.41), para estudiar el comportamiento viscoelástico de los polímeros estudiados. La técnica permite medir las propiedades viscoelásticas empleando pruebas oscilatorias dinámicas.

Dispone de un diseño de motor y transductor combinados, que incorpora un motor de accionamiento lineal sin contacto para controlar el esfuerzo y medir la deformación con un lector óptico de alta sensibilidad.

El equipo dispone de un horno de bobina de doble filamento con apertura y cierre automáticos y de un accesorio – el dispositivo de enfriamiento con gas (GCA)- que posibilita

el funcionamiento en un amplio rango de temperaturas (-150° C hasta los 600° C). El GCA utiliza gas nitrógeno frío generado a partir de un calentamiento controlado del nitrógeno líquido.



Figura 3.41. Analizador dinámico-mecánico.

En la tabla 3.9 se muestran sus características técnicas.

Tabla 3.9. Características técnicas DMA Q800.

Fuerza Máxima	18 N
Fuerza Mínima	0,0001 N
Resolución de Fuerza	0,00001 N
Resolución de Deformación	1 nanómetro
Rango de Módulo	10^3 a 3×10^{12} Pa
Precisión de Módulo	$\pm 1\%$
Sensibilidad de $\tan \delta$	0,0001
Resolución de $\tan \delta$	0,00001
Rango de Frecuencia	0,01 a 200 Hz
Rango de Deformación Dinámica de la Muestra	$\pm 0,5$ a 10.000 μm
Rango de Temperatura	- 150 a 600 °C
Ritmo de Calentamiento	0,1 a 20 °C/min
Ritmo de Enfriamiento	0,1 a 10 °C/min
Estabilidad Isotérmica	$\pm 0,1$ °C

3.2.3.4. Espectrofotómetro infrarrojo

Se ha utilizado el espectrofotómetro FT-IR Nicolet Magna FT-550 (figura 3.42) para la obtención de los espectros de los líquidos iónicos y para estudiar el efecto de la adición del líquido iónico en el mecanismo de curado de la resina epoxi. Las características de este aparato son:

- ★ Rango de Trabajo: 200 – 6.400 cm^{-1} .
- ★ Detector DTGS-CsI.
- ★ Diámetro de apertura variable.
- ★ Interferómetro de sistema AutoTune (alineación dinámica).
- ★ Purga continua de CO_2 .
- ★ Accesorio interno de reflectancia total atenuada, dotado con cristal de ZnSe, que nos permite obtener espectros de infrarrojo de sólidos y líquidos en un rango de trabajo de 650 – 6.400 cm^{-1} .
- ★ Librería de espectros.
- ★ Celda de gases para análisis de los gases desprendidos en el analizador termogravimétrico.



Figura 3.42. Espectrofotómetro infrarrojo.

3.2.3.5. Espectrofotómetro ultravioleta-visible

Para la realización de los espectros UV-V, tanto de las nanopartículas de ZnO puras como de las distintas muestras funcionalizadas con LI4, se ha utilizado un espectrofotómetro UV-V AGILENT 8453 (figura 3.43).



Figura 3.43. Espectrofotómetro UV-V.

3.2.3.6. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Los análisis de rayos X por espectroscopía de fotoelectrones (XPS) han sido realizados en la Universidad de Málaga, utilizando un Physical Electronic, modelo 5701 Imaging XPS System (figura 3.44). El equipo está dotado de un reactor de alto vacío con sistema de introducción de muestras Kenotec.



Figura 3.44. Analizador por XPS.

3.2.3.7. Microscopía óptica

La observación de las huellas y partículas de desgaste se realizó utilizando un microscopio óptico LEICA modelo DMRX (figura 3.45). Este microscopio lleva acoplado un analizador de imagen que utiliza el software Optimas para medir la anchura de las huellas de desgaste.

Además, el equipo permitió visualizar la distribución del líquido iónico en algunas muestras modificadas y el grado de desgaste de los punzones y bolas de acero utilizados en los ensayos tribológicos.



Figura 3.45. Microscopio óptico Leica DMRX.

3.2.3.8. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El empleo del microscopio electrónico de barrido (SEM) HITACHI S-3500N permitió la observación de las huellas y partículas de desgaste, y realizar la caracterización microscópica de las superficies de criofractura, tanto de las probetas de polímero puro como de las nuevas dispersiones.



Figura 3.46. Microscopio electrónico de barrido.

El equipo lleva acoplados dos microanalizadores por dispersión de energía de rayos X (EDS):

- Detector de rayos X: Es un detector de Si(Li) de 138 eV de resolución, con ventana ultrafina para detección de elementos desde B hasta U (ver figura 3.47a).
- Detector de rayos X Xflash: Detector de Si, con sistema de enfriamiento Peltier y ventana de Be de 7,5 μm (ver figura 3.47b).



a) Detector de rayos X



b) Detector de rayos X Xflash

Figura 3.47. Microanalizadores acoplados al microscopio electrónico de barrido.

Estos analizadores permiten la realización de mapas elementales, perfiles de distribución y cálculo semicuantitativo de la composición elemental en un punto, en un área o en toda la imagen.

3.2.3.9. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Los estudios mediante microscopía electrónica de transmisión se llevaron a cabo en la Universidad de Alicante. Para la caracterización de las nanopartículas de ZnO utilizadas (puras y funcionalizadas con LI4) y de las nuevas dispersiones de ZnO y/o LI en polímeros, se utilizó un Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM), Jeol JEM-2010. El equipo puede trabajar en los modos de tensión de aceleración 100, 120, 160, 200 kV y permite una resolución entre líneas de 0,14 nm y entre puntos de 0,25 nm.

El microscopio lleva acoplado un sistema de microanálisis (EDS) de la marca OXFORD Instruments modelo INCA Energy TEM100 y está equipado con una cámara de adquisición de imágenes MegaView II de la marca SIS de alta resolución y elevada sensibilidad, integrada dentro del programa de adquisición y tratamiento de imágenes ANALYSIS. Además cuenta con la posibilidad de obtener diagramas de difracción de electrones, aportando una valiosa información sobre el orden cristalográfico de las muestras.

3.2.3.10. Microscopía de fuerza atómica (AFM)

Se utilizó un microscopio de fuerza atómica de la marca Scientec modelo PicoSPM en el modo de trabajo de contacto para la caracterización topográfica de las superficies en algunas probetas de resina epoxi.

3.2.3.11. Difractómetro de rayos X

Los análisis por difracción de rayos X para la identificación cualitativa de fases cristalinas en las muestras de nanopartículas de ZnO puras y funcionalizadas con LI4 se han realizado con el equipo Bruker D8 Advance (figura 3.48). La profundidad de este tipo de análisis varía entre 10 y 100 μm , aumentando este valor al disminuir el número atómico de la muestra [157].



Figura 3.48. Difractómetro de rayos X Bruker D8 Advance.

El equipo utilizado en este trabajo posee un goniómetro Theta/Theta vertical que permite el ajuste continuo del círculo de medida. Algunas de sus prestaciones son:

- Operación en horizontal y vertical.
- Amplitud de paso mínimo de $0,0001^\circ$.
- Posicionamiento angular mediante codificadores ópticos.
- Margen angular (Theta): 0° a 360° .
- Rango de medida (2Theta): 0° a 168° .

Posee un generador de rayos X KRISTALLOFLEX K 760-80F, con una potencia de 3.000 W y una tensión de 20-60 kV regulable continuamente.

3.2.4. Equipos empleados en técnicas de ensayo

3.2.4.1. Durómetro

Los valores de dureza en los polímeros se determinaron utilizando un durómetro digital TH210 para ensayos de dureza Shore D, que cumple con la norma ASTM D2240 [158].

3.2.4.2. Máquina universal de ensayos

Para la determinación de los coeficientes de fricción estático y dinámico en ausencia de desgaste [159] y para los ensayos mecánicos de tracción se empleó una máquina universal de ensayos HOUNSFIELD TEST EQUIPMENT, modelo H25KS-0107, con célula de carga de 10.000 N (ver figura 3.49).



Figura 3.49. Máquina universal de ensayos Hounsfield.

3.2.4.3. Tribómetros

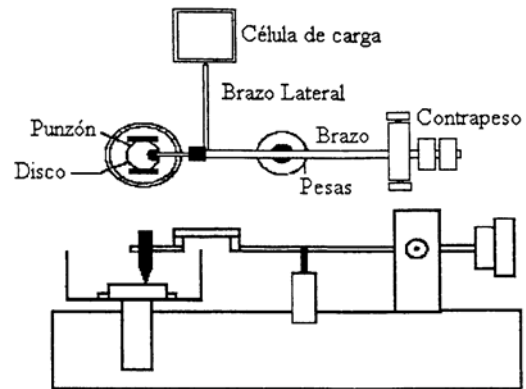
Los ensayos de fricción y desgaste se llevaron a cabo en dos tribómetros de configuración punzón sobre disco y en un tribómetro para ensayos segmento-anillo.

3.2.4.3.1 Tribómetro punzón sobre disco Implant Sciences Corporation

Se ha utilizado este tribómetro, modelo ISC-200, para la realización de ensayos a temperatura ambiente.



a)



b)

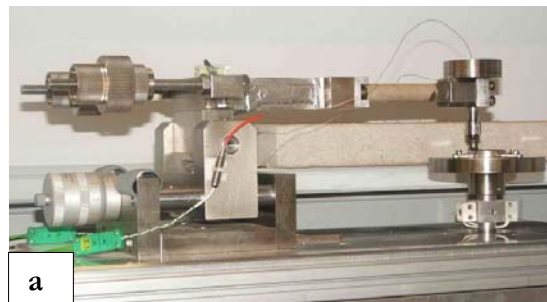
Figura 3.50. Tribómetro ISC-200: a) Equipo, b) Esquema de funcionamiento.

Las medidas de fricción en función de la distancia se registran mediante el programa informático PC- Stripchart.

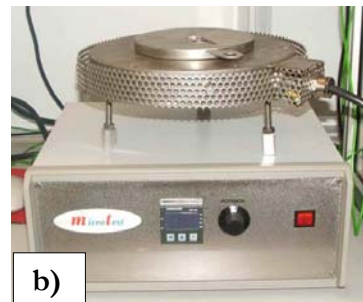
3.2.4.3.2. Tribómetro punzón sobre disco Microtest

Para los estudios tribológicos realizados a temperatura variable se ha utilizado un tribómetro modelo MT/30/SCM/T (figura 3.51a), fabricado por Microtest, de acuerdo con la norma ASTM G99 [160]. Este tribómetro se encuentra equipado con un horno para los ensayos a alta temperatura (figura 3.51b).

Los datos de los ensayos de fricción y desgaste se registran en tiempo real mediante el programa informático MT4001 acoplado al tribómetro. Este programa permite exportar los resultados a ficheros Excel y ASCII.



a



b)

Figura 3.51. Tribómetro Microtest MT/30/SCM/T: a) Tribómetro; b) Horno.

En estos ensayos de fricción y desgaste se utilizó la configuración de contacto punzón sobre disco, tal y como se muestra en el esquema de la figura 3.52.

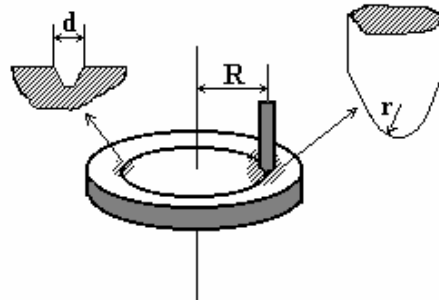


Figura 3.52. Detalle de la configuración de contacto y del punzón de acero.

Los datos de temperatura de los ensayos se registran en tiempo real mediante dos termopares conectados al programa informático MT4001, uno situado en el punzón y otro en el lubricante (figura 3.53). En los ensayos realizados a alta temperatura, el termopar del horno nos permite fijar la temperatura de los ensayos.

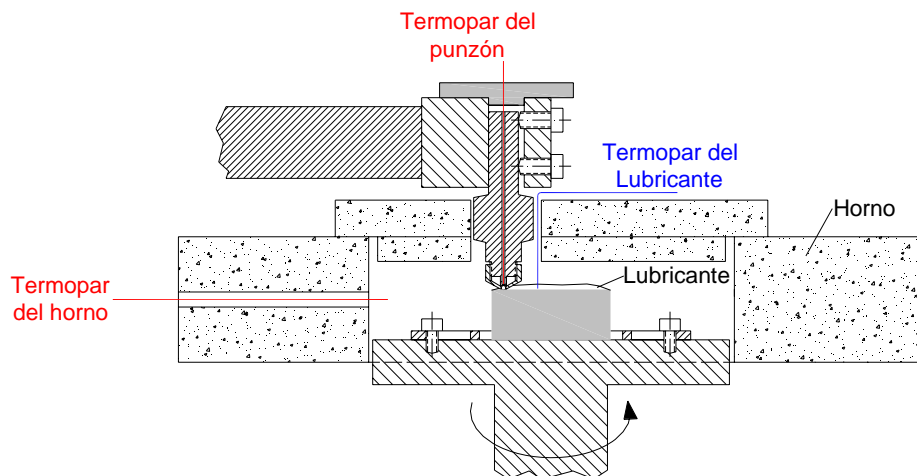


Figura 3.53. Configuración de los ensayos a alta temperatura.

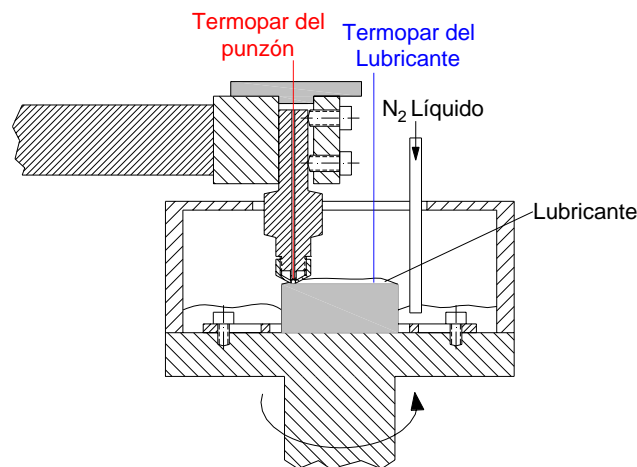


Figura 3.54. Configuración de los ensayos a baja temperatura.

Para poder realizar los ensayos a baja temperatura se ha equipado el tribómetro con un dispositivo (figura 3.54) para suministrar N_2 líquido al contacto, de forma que se puede disminuir la temperatura por debajo de los cero grados centígrados.

3.2.4.3.3. Tribómetro para ensayos segmento-anillo

Los ensayos segmento-anillo se realizaron bajo las especificaciones de la norma ASTM D-3702 [161], en un tribómetro Phoenix Multi-Station modelo TE-88 (figura 3.55).

Dicho equipo dispone de una unidad base, que consta de un motor de velocidad variable, una estructura base, una consola de control y un sistema de adquisición de datos que recoge las señales de los distintos transductores, y que se conecta a un PC. También dispone de una célula de carga para la obtención del coeficiente de fricción, que consiste en un brazo de carga unido a la sub-base, un accesorio para alojar la probeta de polímero, y una estación de medida de fricción.

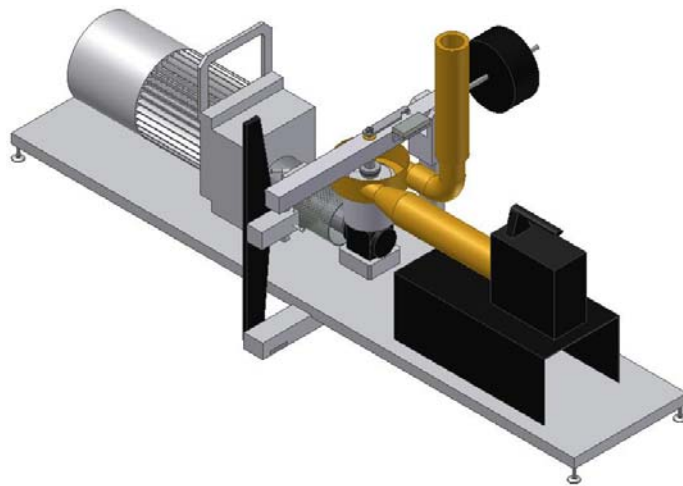


Figura 3.55. Representación gráfica del tribómetro multiestación PHOENIX TE-88.

Por último, el equipo dispone de un transductor de desgaste, que consiste en un sensor LVDT de distancia que mide el desplazamiento vertical del brazo de carga.

En todos los ensayos de fricción y desgaste segmento-anillo se utilizó la configuración que se muestra en la figura 3.56.

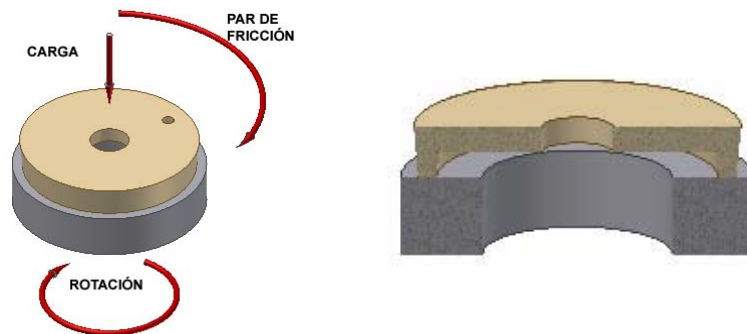


Figura 3.56. Configuración del ensayo segmento-anillo con el tribómetro TE-88.

Como se puede observar, el anillo de acero, situado en la parte inferior, es el componente que gira, al hacerlo el soporte que lo contiene. La probeta de polímero, que se encuentra en la parte superior y que apoya sobre el anillo de acero, es el componente fijo. La fuerza se aplica verticalmente desde arriba, presionando la probeta de plástico sobre el anillo de acero rotatorio y el par de fricción se mide desde el lado de la probeta de plástico.

3.2.4.4. Equipo de ensayos de rayado

Los ensayos se realizaron empleando un equipo CSM Micro-Scratch Tester (MST), que permite la realización de ensayos de rayado controlando los siguientes parámetros: velocidad de rayado, longitud de rayado, número de rayados consecutivos y carga aplicada, así como el modo de aplicación de ésta (carga normal constante o carga normal aplicada de forma progresiva).

En la tabla 3.10 se recogen las especificaciones técnicas del microrayador.

Tabla 3.10. Características técnicas del microrayador CSM.

Rango de carga	0,05 a 30 N
Resolución de carga	0,3 mN
Longitud máxima de rayado	120 mm
Velocidad de rayado	0,4 a 600 mm/min
Máxima profundidad	1 mm
Resolución de profundidad	0,3 nm

El indentador empleado fue del tipo Rockwell de diamante con forma cónica, diámetro de 200 μm y ángulo de cono de 120° (figura 3.57).

Los ensayos se realizaron en colaboración con el Laboratory of Advanced Polymers and Optimized Materials (LAPOM) de la Universidad del Norte de Texas.

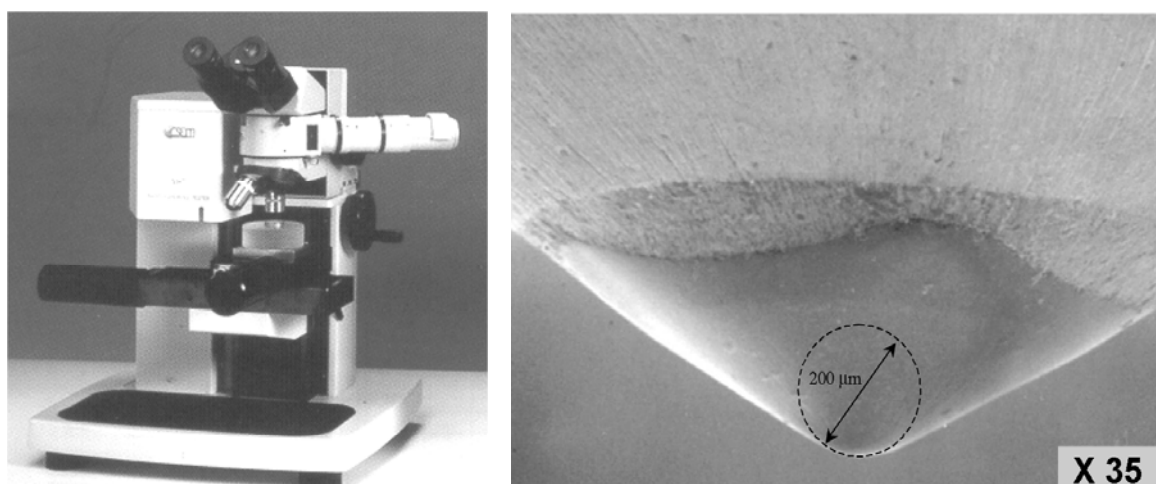


Figura 3.57. Microrayador CSM y micrografía del indentador de diamante utilizado.

3.2.4.5. Analizador de imagen

La medida de las huellas de desgaste y la evaluación del desgaste del punzón se realiza mediante el sistema de análisis de imagen OPTIMAS 6.2 acoplado al microscopio óptico con una cámara de video (ver figura 3.45).

3.2.4.6. Perfilómetro

El perfil de las huellas de desgaste se obtiene con un perfilómetro de contacto de ALPA-SM modelo RT-150 (figura 3.58). El equipo va previsto del software RT-150 que permite obtener la medida del área de la huella.

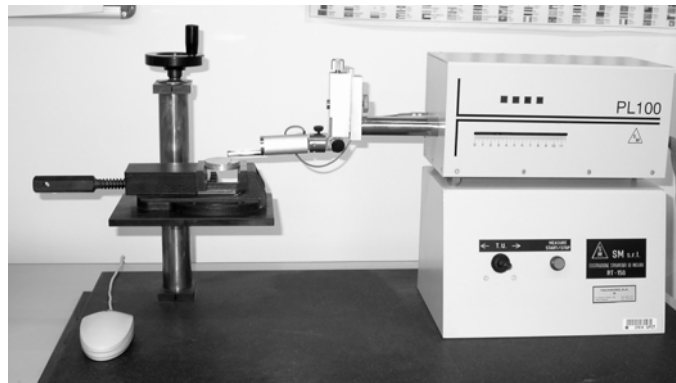


Figura 3.58. Perfilómetro de contacto RT-150

3.3. Procedimiento experimental

El proceso experimental seguido se puede ver resumido en el diagrama de la figura 3.59.

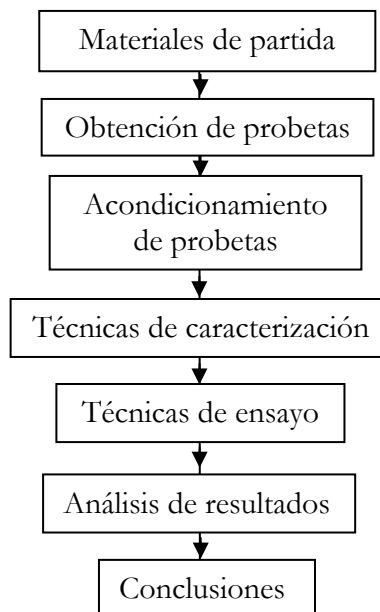


Figura 3.59. Procedimiento experimental seguido en la realización de los ensayos.

3.3.1. Obtención de probetas

3.3.1.1. Probetas de resina epoxi

Se han obtenido dos tipos de probetas de resina epoxi. Las probetas para ensayos tribológicos punzón sobre disco se obtuvieron en moldes de caucho y las probetas para ensayos mecánicos a partir de láminas de geometría rectangular.

3.3.1.1.1. Probetas para ensayos tribológicos

Para los ensayos tribológicos punzón sobre disco se moldearon tanto probetas de RE pura como probetas de nuevas dispersiones de líquido iónico en RE sobre moldes de caucho (ver figura 3.60).

Para la preparación de las dispersiones (RE+LI1) se ha utilizado el líquido iónico tetrafluoroborato de 1-etil, 3-metilimidazolio (LI1), obteniéndose dispersiones con contenidos de LI de 0,5; 1; 2,7 y 3,3 % en peso (figura 3.61).



Figura 3.60. Molde de caucho utilizado para la obtención de probetas para ensayos tribológicos.

El curado de las probetas se realizó en estufa a 60° C durante 30 minutos, dejándose posteriormente al aire a temperatura ambiente durante 24 horas. Los discos obtenidos tienen 31 mm de diámetro y 4 mm de altura.

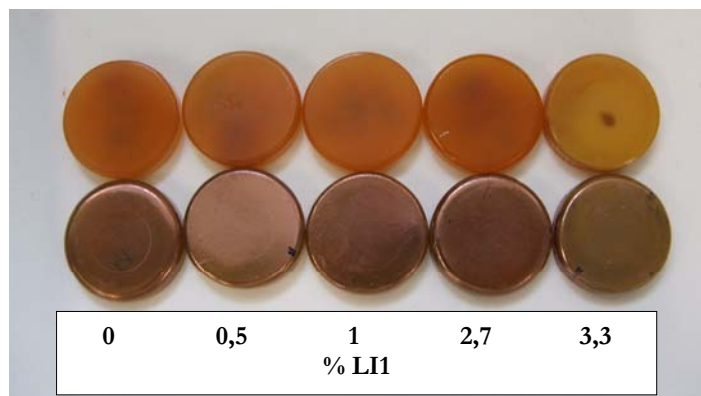


Figura 3.61. Probetas de RE y RE+LI1 sin metalizar y metalizadas.

Acondicionamiento de las probetas

Una vez desmoldeadas las probetas, para conseguir una rugosidad superficial (R_a) inferior a $0,5 \mu\text{m}$ es necesario someterlas a una operación de pulido con discos de carburo de silicio, en la pulidora, empleando sucesivos grados de textura: P-80; P-180; P-400; P-600 y P-1200.

3.3.1.1.2. Probetas para ensayos mecánicos

Para la obtención de probetas para ensayos mecánicos en máquina universal de ensayos, se siguieron las recomendaciones de la norma UNE-EN ISO 3673-2 [162].

Para ello, en primer lugar se obtuvo una lámina de geometría rectangular, tras el curado de la mezcla de resina vertida en un molde convenientemente preparado, siguiendo un procedimiento estructurado en tres etapas:

1. Preparación del molde.
2. Mezcla.
3. Curado.

Preparación del molde

Para la preparación del molde se emplearon dos placas, bien de vidrio o de acero inoxidable AISI 316L pulido, de 3 mm de espesor y dimensiones 210 x 160 mm, tres listones de madera de 3 mm de espesor, plastilina y mordazas para la sujeción del conjunto (ver figura 3.62).



Figura 3.62. Materiales utilizados en la obtención de la lámina de resina.

Para impedir la adherencia de la resina a las placas y listones así como para facilitar el desmoldeo, los elementos se recubren con una fina capa de cera desmoldeante (figura 3.63). El proceso requiere de unas cinco aplicaciones y limpieza posterior para asegurar que la lámina de resina producida tenga un acabado superficial de alta calidad.

Aplicado el desmoldeante sobre las placas y listones y colocados éstos sobre una de las placas, se procede a sellar la zona de contacto con plastilina para enfrenar a continuación la segunda placa.

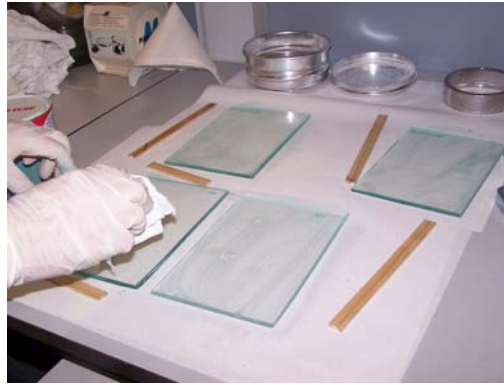


Figura 3.63. Aplicación de cera desmoldeante.

Preparado el conjunto con las mordazas (figura 3.64), se coloca en posición vertical antes de proceder al vertido de la mezcla de resina.



Figura 3.64. Molde preparado para el curado de la resina.

Mezcla

Para evitar en la medida de lo posible la formación de burbujas de aire cuando se mezcla el prepolímero y el agente de curado, fue necesario fabricar un vaso de vacío (figura 3.65).

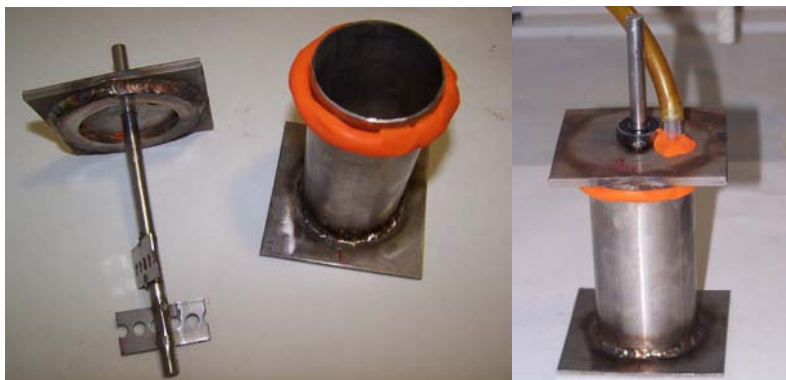


Figura 3.65. Vaso de vacío para mezclado de los componentes.

Dicho vaso se fabricó a partir de un tubo de acero inoxidable AISI 316L al que se le soldó una tapa inferior, también de inoxidable. La tapa superior, del mismo material, posee dos aperturas, una para hacer el vacío en la cámara y la otra para introducir una varilla con aletas agujereadas y soldadas para optimizar la mezcla de los componentes.

El centrado de la varilla con respecto al vaso se logró con la ayuda de un rodamiento estanco que además permite el giro de la varilla. Para completar el centrado y conseguir estanqueidad entre la tapa superior y el tubo, se soldó a la tapa superior una arandela de ajuste al diámetro exterior del tubo. La estanqueidad en los cierres se completó con la ayuda de plastilina.

Se preparó una lámina de resina pura y una de resina modificada con un 2,7% de LI1. Para ello, una vez realizada la mezcla prepolímero – endurecedor (en un 28 %) para la resina pura y con un 2,7% LI1 sobre el peso (prepolímero+endurecedor) para el caso de RE modificada, se coloca la tapa al vaso, se extrae el aire de la cámara con la ayuda de vacío durante 30 segundos y se agita la mezcla con la ayuda de un taladro.

Preparadas las mezclas y para eliminar las burbujas de aire, se vertieron las mismas sobre filtros de 190 micras que alimentan los moldes previamente preparados. Una vez se llena el conjunto, se introduce en la estufa para su curado.

Curado

Las mezclas se curaron en las mismas condiciones descritas en el apartado 3.3.1.1.1, obteniéndose tras su desmoldeo sendas láminas de RE pura y modificada con un 2,7% en peso de LI1 (figura 3.66).

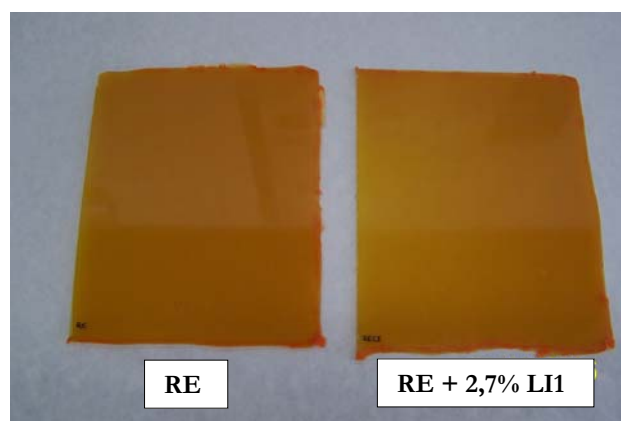


Figura 3.66. Láminas de resina preparadas.

A partir de estas láminas y utilizando una fresadora con control numérico se obtuvieron las probetas para ensayos mecánicos de acuerdo con la norma ISO 2818 [163] (figura 3.67).



Figura 3.67. Probetas de resina para ensayos mecánicos.

3.3.1.2. Probetas de poliestireno

Tomando PS como polímero base se han obtenido una serie de probetas conteniendo el líquido iónico tetrafluoroborato de 1-etil, 3-metilimidazolio (LI1) en concentraciones del 1; 1,35; 3 y 10% en peso mediante moldeo por compresión.

Las probetas modificadas con contenidos del 1 y 1,35% en peso de LI1, se obtuvieron en las mismas condiciones que el PS puro. Para contenidos del 3 y 10 % fue necesario incrementar la temperatura de moldeo debido al efecto refrigerante del LI1 que provoca defectos de fusión.

3.3.1.2.1. PS puro y dispersiones de LI1 (< 3% en peso) en PS

Tanto las probetas de PS puro como las nuevas dispersiones de LI1 en PS con contenidos de LI1 menores del 3% en peso para los ensayos tribológicos, se obtuvieron mediante moldeo por compresión con la ayuda de una prensa hidráulica. Las dimensiones de las probetas son las que se muestran en la figura 3.68.



Figura 3.68. Dimensiones de las probetas de PS.

El proceso de obtención de probetas se puede dividir en tres etapas:

1. Molienda y mezcla.
2. Moldeo.
3. Acondicionamiento de las probetas.

Molienda y mezcla

La granza del polímero base se muele en el molino ultracentrífugo con nieve carbónica con el fin de evitar el calentamiento y fusión del polímero en el proceso de molienda, aumentando la fragilidad al disminuir la temperatura por debajo de las relajaciones viscoelásticas. Por otro

lado, también se impide que el molino se caliente por encima de la temperatura máxima de funcionamiento.

Una vez molido el polímero y añadido el aditivo en la proporción adecuada, para homogeneizar la mezcla se utiliza nieve carbónica y se opera a 6.000 rpm durante 30 segundos.

Moldeo

En el caso de PS puro y de las dispersiones con un 1 o 1,35% en peso de LI1, se colocan aproximadamente unos 3 gramos del polímero molido en la empastilladora metalográfica aplicando una presión de 22 MPa durante 20 minutos a una temperatura de 160 °C. La refrigeración del molde se realiza con agua.

Acondicionamiento de las probetas

Las probetas se acondicionaron siguiendo el mismo método descrito para los discos de resina epoxi.

3.3.1.2.2. Probetas de dispersiones de LI1 (> 3% en peso) en PS

Para la obtención de las probetas de dispersiones con 3 y 10 % en peso de LI1 se utilizó una prensa hidráulica aplicando una metodología compuesta por cuatro etapas.

Las probetas tienen forma de disco con un diámetro de 26 mm y un espesor en torno a los 4 mm. El moldeo se realiza en un molde que consta de un cilindro con un pistón y un tapón en su parte inferior, depositándose la mezcla en el interior del mismo. La figura 3.69 muestra las dimensiones del molde y la disposición del mismo.

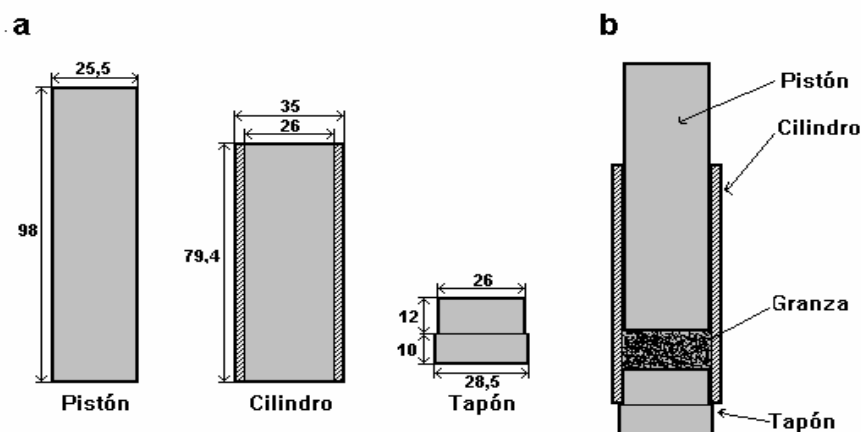


Figura 3.69. Molde: a) dimensiones; b) disposición.

Según la metodología seguida, se pueden distinguir cuatro etapas en el proceso de obtención de estas probetas:

1. Compactación.
2. Fusión.
3. Moldeo.
4. Desmoldeo.

Compactación

En esta etapa, se colocan unos 3 gramos de dispersión en el interior del cilindro del molde. El cilindro se cierra con el pistón y el tapón y se coloca en la prensa donde se aplica una presión de unos 13,78 MPa durante al menos 2 minutos, con lo que se disminuye la formación de burbujas de aire en las probetas (ver figura 3.70).

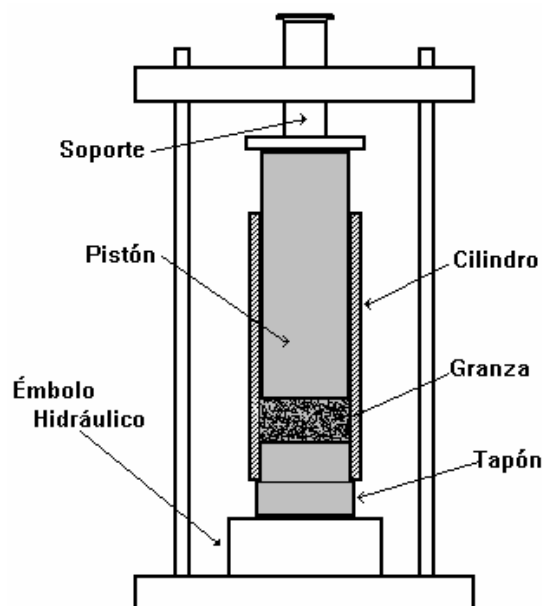


Figura 3.70. Proceso de compactación.

Fusión

La dispersión comprimida en el interior del molde se coloca en el horno durante 30 minutos a una temperatura de 250 °C.

Moldeo

El molde con la dispersión fundida, se coloca nuevamente en la prensa donde se aplica en el pistón una presión de 13,78 MPa. Dicha presión se mantiene durante un tiempo máximo de 2 minutos. Posteriormente el molde se deja montado sobre la prensa al menos 20 minutos sin mantener una presión constante, únicamente sometida a la presión residual.

Desmoldeo

El desmoldeo se realiza en la prensa, colocando el tapón del cilindro sobre un tubo de dimensiones adecuadas y aplicando presión sobre el pistón. De esta forma la probeta es expulsada por la parte inferior del molde.

Acondicionamiento de las probetas

Una vez desmoldeada, la probeta debe ser acondicionada mediante un proceso de pulido hasta conseguir una rugosidad superficial inferior a 0,5 μm .

3.3.1.3. Probetas de PA6 y de nuevas dispersiones PA6+LI4

Se prepararon probetas de PA6 puro y de PA6 + 3% LI4 a partir de granza pura de 2-2,5 mm, previamente calentada a 90°C durante 16 horas. Realizada la mezcla en la proporción adecuada, tanto la granza pura como la modificada se procesaron en la extrusora LEISTRITZ tipo ZSE18 HP, utilizando una relación L/D de 40 y las condiciones de extrusión recogidas en la tabla 3.11.

Tabla 3.11. Condiciones de extrusión PA6 y PA6+LI4.

Velocidad del husillo (rpm)	60
Velocidad de alimentación (rpm)	10
Presión bomba de vacío (MPa)	- 0,1
Temperatura boquilla (°C)	270
Presión boquilla (MPa)	0,9

Obtenidas las distintas muestras de granza pura y modificada con el LI4, tanto las probetas para ensayos tribológicos como las probetas para ensayos mecánicos, se obtuvieron mediante moldeo por inyección, utilizando la máquina y el molde descritos en el apartado 3.2.1.6 y fijando los parámetros de inyección recogidos en la tabla 3.12.

Tabla 3.12. Condiciones de inyección PA6 y PA6+LI4.

Temperatura de Inyección (°C)	265
Presión de Inyección (MPa)	9,5
Temperatura del molde (°C)	90
Presión mantenimiento (MPa)	4,1
Tiempo de enfriamiento (s)	4

Una vez obtenidas las probetas con una rugosidad superficial $< 0,9 \mu\text{m}$ y antes de la realización de ensayos (tribológicos y mecánicos) se acondicionaron a 25° C y 50% HR durante 24 horas en la cámara Sanyo MTH-2200 descrita en el apartado 3.2.2.3.

3.3.1.4. Probetas de policarbonato

Se han obtenido los tres tipos de probetas distintas que permite el molde instalado en la inyectora (Apartado 3.2.1.6) para ensayos mecánicos y ensayos tribológicos de PC puro y de las nuevas nanodispersiones PC+ZnO y PC+ZnO+LI4.

3.3.1.4.1. Probetas de PC puro

Las probetas de PC puro se han obtenido mediante moldeo por inyección, a partir de granza previamente molida a 18.000 rpm. La granza molida y acondicionada a 110° C durante 8 horas, fue inyectada fijando los parámetros de inyección recogidos en la tabla 3.13.

Tabla 3.13. Condiciones de inyección PC puro.

Temperatura de Inyección (° C)	280
Presión de Inyección (MPa)	9
Temperatura del molde (° C)	80
Presión mantenimiento (MPa)	9

Para PC puro, se obtuvieron los tres tipos de probetas, probetas para ensayos tribológicos punzón sobre disco con las dimensiones que se muestran en la figura 3.71, probetas para ensayos tribológicos segmento-anillo (figura 3.72) y probetas para ensayos mecánicos (3.73).

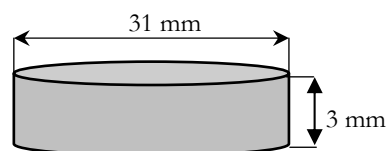


Figura 3.71. Probetas para ensayos tribológicos punzón sobre disco.

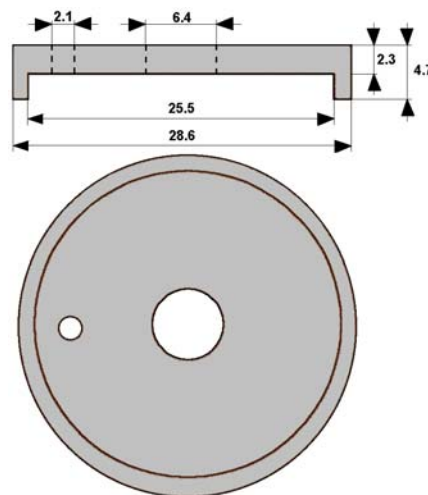


Figura 3.72. Probetas para ensayos tribológicos segmento-anillo.

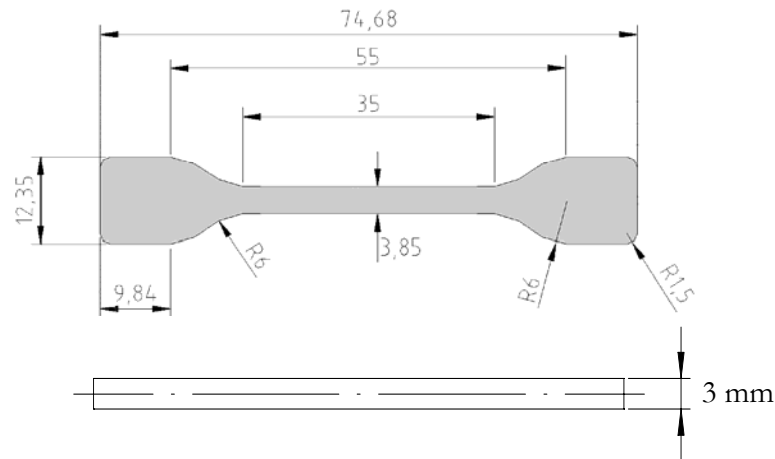


Figura 3.73. Probetas para ensayos mecánicos.

Una vez obtenidas las probetas con una rugosidad superficial entre $0,5$ y $0,8 \mu\text{m}$ y antes de la realización de ensayos (tribológicos y mecánicos) se acondicionaron de la misma forma que las muestras de PA6.

3.3.1.4.2. Probetas de nuevas nanodispersiones de ZnO en PC

Para la preparación de estas nuevas dispersiones se mezcló la granza de PC puro, previamente molida, con nanopartículas de ZnO en contenidos de 0,1; 0,5; 1 y 5% en peso con la ayuda del molino ultracentrífugo a 18.000 rpm y durante 30 segundos.

Realizadas las mezclas y acondicionadas en las condiciones descritas, se obtuvieron los tres tipos de probetas para las distintas dispersiones con las mismas condiciones de inyección fijadas para el PC puro.

3.3.1.4.3. Probetas de nuevas dispersiones de ZnO y LI4 en PC

Estas nuevas dispersiones se obtuvieron mezclando un 0,5% de ZnO y un 1,5% en peso de hexafluorofosfato de 1-hexil, 3-metilimidazolio (LI4) con granza de PC puro molido y acondicionado.

Las probetas de PC+0,5%ZnO+1,5%LI4 se inyectaron y acondicionaron siguiendo el método descrito para el PC.

3.3.2. Técnicas de caracterización

En este apartado se describen las técnicas utilizadas en la presente tesis para la caracterización fisicoquímica y estructural de los polímeros puros y de las nuevas dispersiones de líquidos iónicos y nanopartículas en estos polímeros.

3.3.2.1 Caracterización fisicoquímica

La caracterización fisicoquímica se realizó mediante las principales técnicas de análisis térmico: calorimetría de barrido diferencial (DSC), termogravimetría (TGA) y análisis dinámico-mecánico (DMA), las técnicas de espectroscopía de infrarrojo (IR) y ultravioleta-visible (UV-V) y el análisis de superficies por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

Las técnicas de análisis térmico permiten medir una propiedad física o química de un material en función de la temperatura. Son ampliamente utilizadas para la caracterización de polímeros debido a que sus condiciones de procesado, así como su historia y tratamiento térmico, influyen de forma decisiva en las propiedades últimas del material, resultando imprescindible en la fabricación de cualquier pieza el control de las características térmicas del mismo.

Esta influencia de la temperatura y el tiempo en las propiedades de los polímeros, mucho mayor que en otro tipo de materiales, se debe a su naturaleza viscoelástica. En los sistemas viscosos toda la energía proporcionada al sistema se transforma en calor, mientras que en los elásticos, ésta se almacena como energía potencial. Esta dualidad en la naturaleza de los polímeros les confiere un comportamiento muy complejo y al mismo tiempo muy interesante.

Todas estas técnicas de análisis térmico se basan en la medida de la propiedad correspondiente, bien en función de la temperatura mientras se somete la muestra a una velocidad de calentamiento controlada, o en función del tiempo, manteniendo la temperatura constante.

3.3.2.1.1 Calorimetría de barrido diferencial (DSC)

Fundamento de la técnica

La técnica de calorimetría de barrido diferencial (DSC) mide la diferencia entre el flujo de calor de una muestra en relación con un crisol vacío de referencia sometido al mismo programa de temperatura. Ésta es una característica fundamental, ya que perturbaciones en la temperatura o en la atmósfera, afectan a los dos sistemas por igual y, por tanto, son compensadas al medir la diferencia entre las dos señales individuales.

Se trata de una técnica en la cual la velocidad del flujo de calor de la muestra es monitorizada frente a la temperatura o el tiempo, según un programa al que se somete la misma en una atmósfera específica y controlada.

Esta técnica permite realizar ensayos en modo isotérmico, esto es, midiendo el flujo de calor en función del tiempo a una temperatura constante, o en modo dinámico, donde se mide el flujo de calor en función de la temperatura. Ambos modos de ensayo se pueden realizar en atmósfera controlada, lo cual permite estudiar procesos de oxidación o degradación térmica.

En la figura 3.74 se muestran las transiciones más comunes que se pueden estudiar en polímeros termoplásticos semicristalinos.

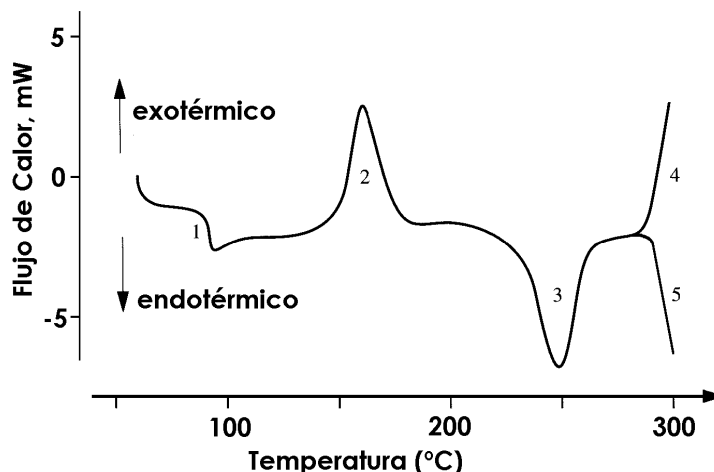


Figura 3.74. Transiciones en polímeros termoplásticos semicristalinos.

Entre los efectos térmicos que se pueden estudiar en estos polímeros mediante la técnica de DSC cabe citar la fusión (3), cristalización (2), temperatura de transición vítrea (1), reacción de oxidación (4) y degradación térmica (5) del material.

Los procesos de fusión/cristalización dan información cualitativa sobre la temperatura del pico de fusión y cuantitativa sobre la cristalinidad del polímero (área del pico). La fusión se manifiesta en un pico endotérmico con subida más o menos gradual y regular según la naturaleza e historia térmica de la muestra, y bajada brusca hasta recobrar la línea base, que si se mantiene tras la fusión, puede decirse que el material es estable para ser procesado por fusión. En caso contrario es indicio de descomposición.

En el caso de los polímeros termoplásticos amorfos, la T_g es la transición principal que se registra y aparece como un cambio abrupto de la línea base. Por otra parte, en los cristalinos la T_g es más difícil de observar debido a la baja proporción de parte amorfa en el polímero.

Método utilizado en la experimentación

Se empleó un equipo DSC Mettler Toledo DSC-822e (Apartado 3.2.3.1), acoplado a una unidad de control de enfriamiento, bajo la modalidad de corrección por sustracción de línea base antes de cada ensayo, empleando crisoles vacíos. Los ensayos se realizaron con muestras de unos 10 mg en atmósfera inerte (N_2 de alta pureza) (50 ml/min) y aire estático. El calibrado del equipo se realizó con indio ($T_f = 429,75$ °K, $\Delta H_f = 3.267$ kJ/mol) a las mismas velocidades de barrido empleadas en las evaluaciones.

La reproducibilidad de los comportamientos observados fue establecida realizando los ensayos por triplicado y empleando siempre una muestra para cada ensayo.

De los correspondientes termogramas se obtuvieron los parámetros característicos de cada una de las transiciones térmicas observadas usando el software del equipo. Las temperaturas de transición vítrea se determinaron en el punto medio del salto registrado por el DSC en la señal de la potencia en función de la temperatura, durante la transición.

3.3.2.1.2 Análisis termogravimétrico (TGA)

Fundamento de la técnica

El análisis por TGA representa una forma fácil y rápida de analizar la estabilidad térmica de los polímeros y puede ser utilizada como medida de las posibilidades de transformación por encima de la temperatura de fusión o reblandecimiento del polímero.

Con esta técnica se detectan los cambios de peso que tienen lugar en una muestra sometida a un determinado tratamiento térmico. Los experimentos pueden realizarse midiendo el cambio de peso de la muestra al variar la temperatura a una velocidad constante, o bien variando el tiempo y manteniendo constante la temperatura. El análisis resultante se denomina, respectivamente, dinámico e isotérmico.

Método utilizado en la experimentación

Los termogramas se registraron con una termobalanza Shimadzu TGA-50 (Apartado 3.2.3.2), acoplada a un sistema de control por microprocesador y a una estación de procesamiento de datos. Se operó en régimen dinámico a 20°C/min, con muestras de unos 10 miligramos bajo atmósfera de aire estático y de nitrógeno y en el rango de temperatura ambiente hasta 600 °C ó 800 °C.

Cada una de las muestras se ensayaron por triplicado y del análisis de las curvas se obtuvo información de la temperatura de comienzo y final de la descomposición, la pérdida de peso total y la temperatura a la que se produce el 50 % de la pérdida de peso total en el intervalo de temperaturas considerado.

3.3.2.1.3 Análisis dinámico-mecánico (DMA)

Fundamento de la técnica

En el análisis dinámico-mecánico, se aplica al material un esfuerzo (σ) sinusoidal mientras se varía la temperatura según un programa preestablecido. La deformación resultante (ϵ) también es sinusoidal y de la misma frecuencia, pero con una demora en la fase, que se expresa como ángulo de fase, δ .

En los materiales poliméricos la respuesta a la deformación ante un esfuerzo aplicado es intermedia entre la de un sólido elástico ($\delta=0$) y la de un fluido viscoso ($\delta = \pi/2$). A este comportamiento se le denomina “viscoelástico”, siendo las propiedades mecánicas dependientes del tiempo o frecuencia de análisis, así como de la temperatura.

Entre los modos posibles de deformación en DMA se encuentra el de viga empotrada simple (*single cantilever*) (figura 3.75). En este modo de deformación, la muestra se sujeta en un empotramiento fijo de un extremo de la mordaza y en el empotramiento oscilante que se mueve con una frecuencia definida aplicando a la probeta una deformación.

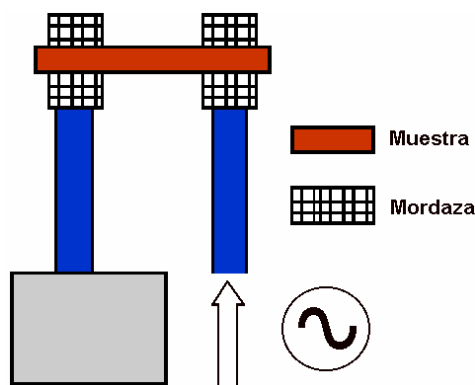


Figura 3.75. Modo de deformación en viga empotrada simple.

Mediante DMA se mide el módulo del material, que es la relación entre el esfuerzo y la deformación, en función de la temperatura hasta temperaturas ligeramente por debajo de la temperatura de fusión o reblandecimiento.

Para un material viscoelástico, el módulo es una cantidad compleja: $E^* = E' + i E''$ donde la componente real E' es el denominado módulo de almacenamiento (o componente en fase), que es una medida de la energía mecánica que el material almacena como consecuencia de la deformación, de forma reversible y recuperable y la imaginaria E'' es el llamado módulo de pérdida (o componente fuera de fase), que se relaciona con la energía mecánica que, en forma de calor, el material disipa irreversiblemente por la fricción intermolecular de las cadenas durante la deformación.

La relación E''/E' es igual a la tangente del ángulo de fase ($\tan \delta$) conocida como tangente de pérdida o factor de disipación, que alcanza un pico a la temperatura de transición vítrea (T_g).

Además de la temperatura de transición vítrea, el DMA suministra información cuantitativa de la variación que experimenta el módulo durante las transiciones termodinámicas o relajaciones del material, pudiéndose detectar la transición α , asociada a segmentos de la cadena principal, y otras transiciones (β , γ , etc.), correspondientes a movimientos moleculares locales.

Los valores de temperatura a los que aparecen estas transiciones usualmente difieren de los determinados con calorimetría de barrido diferencial (DSC), debido a la naturaleza de la respuesta viscoelástica de la muestra frente al modo de sollicitación y a las distintas constantes de tiempo de cada sistema particular (muestra-celda) para seguir el programa de calentamiento impuesto.

Método utilizado en la experimentación

Los ensayos se realizaron en el analizador dinámico-mecánico DMA Q800 de TA Instruments descrito en el apartado 3.2.3.3, en el modo de deformación de viga empotrada simple. Para cada polímero (puro o modificado) se realizaron tres ensayos de cada una de las muestras en las mismas condiciones, seleccionándose como representativo el más parecido a los valores promedio de ellos. En la tabla 3.14 se recogen los ensayos realizados para las distintas muestras estudiadas.

Tabla 3.14. Ensayos DMA realizados. Condiciones: Frecuencia= 1 Hz; velocidad de calentamiento= 3°C/min.

Muestras	Dimensiones muestras (mm)	Rango de temperaturas (°C)
RE RE+2,7%LI1	17,5 x 12 x 2,5	20 a 120
PA6 PA6+3%LI4	17,2 x 3,9 x 3,1	-140 a 100
PC	17,4 x 4,1 x 3,1	-140 a 170

3.3.2.1.4 Espectroscopía infrarroja (IR)

Fundamento de la técnica

Constituye una técnica espectroscópica de amplio uso que se basa en la excitación de los modos de vibración de las moléculas por la absorción de la radiación infrarroja. Aunque ésta comprende longitudes de onda (λ) entre el visible y el microondas, la región de infrarrojo medio entre 4.000-300 cm⁻¹ es la más empleada desde un punto de vista práctico. Durante la excitación es necesaria una variación del momento bipolar de la molécula para que se produzca una absorción en el IR que puede asociarse a vibraciones de tensión (simétrica o asimétrica) o de deformación. La detección de los grupos funcionales presentes es la principal aplicación de la técnica.

Método utilizado en la experimentación

Se ha utilizado un espectrómetro FT-IR Nicolet Magna FT-550 (Apartado 3.2.3.4) para la obtención de los espectros de los líquidos iónicos puros y para estudiar el efecto de la adición del líquido iónico en el mecanismo de curado de la resina epoxi.

3.3.2.1.5 Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-V)

Fundamento de la técnica

El principio de esta técnica de análisis involucra la absorción de radiación ultravioleta - visible por una molécula, produciendo transiciones electrónicas entre los orbitales atómicos y/o moleculares de la sustancia. Utiliza la radiación del espectro electromagnético cuya longitud de onda (λ) está comprendida entre los 100 y los 800 nm.

Cuando la radiación incide sobre una sustancia, no toda ella se ve afectada por la misma. Al átomo o conjunto de átomos que absorben radiación, independientemente de que presenten color o no, se le denomina cromóforo. En las moléculas existen también átomos o grupos de átomos que no absorben radiación, pero hacen que se modifique alguna de las características de la absorción del cromóforo. Estos grupos son los llamados auxocromos.

Los máximos de absorción se deben a la presencia de cromóforos en la molécula, pero para caracterizar dichas absorciones además de la longitud de onda máxima para cada absorción hay que considerar la ley de Lambert-Beer.

Aunque pudiera parecer de utilización limitada para la determinación estructural, la espectroscopía UV-V se muestra muy útil para el análisis de compuestos aromáticos y heterocíclicos.

Método utilizado en la experimentación

Como se comentó en el apartado 3.2.3.5, los espectros de las muestras de nanopartículas de ZnO puras y funcionalizadas con LI4, se realizaron en un espectrofotómetro UV-V AGILENT 8453, desde 200 a 800 nm. Para ello se prepararon las distintas suspensiones de las muestras recogidas en la tabla 3.15, en agua ultrapura de grado 2 y se dispersaron con ultrasonidos durante 5 minutos antes de la realización de los ensayos.

Tabla 3.15. Muestras de nanopartículas de ZnO para espectroscopía UV-V

Muestra	Concentración suspensión (g/l)
ZnO puro	0,2
ZnO-LI4 (1:3)	0,2
ZnO-LI4 (1:10)	0,8

Las muestras corresponden a nanopartículas de ZnO puro en forma de polvo, suministradas por Aldrich y a nanopartículas de ZnO modificadas con el líquido iónico LI4 en las proporciones y condiciones que se señalarán en el apartado 4.4.6.

El estudio se completó con el espectro UV-V del líquido iónico (LI4) utilizado en la modificación de las nanopartículas de ZnO puras. Para ello se realizaron los espectros del LI4 puro y de sucesivas diluciones (20; 10; 5; 1,25; 0,125 y 0,0125 % en volumen) en acetonitrilo.

3.3.2.1.6 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Fundamento de la técnica

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X es un método utilizado para análisis de superficies, que permite determinar la composición elemental, la cantidad y naturaleza de las especies presentes, y para averiguar las propiedades de las capas atómicas más exteriores de un sólido (1 nm) [157].

Se trata de una técnica de caracterización importante aplicable a materiales poliméricos, cerámicos y metálicos, dado que la naturaleza de la superficie de una muestra puede ser bastante diferente de la estructura química del material tridimensional.

La técnica consiste básicamente en la excitación mediante un haz de rayos X, de los niveles más internos de los átomos, provocando la emisión de electrones de su interior con una

energía cinética (E_K) que supera la energía de enlace (E_B) y la función de trabajo (ϕ). Las energías de estos electrones interiores, llamados fotoelectrones de rayos X, se calcula con la relación: $E_K = h\nu - E_B - \phi$ y proporciona información sobre la energía de cada nivel y, por tanto, sobre la naturaleza de cada átomo emisor.

La velocidad de estos electrones emitidos que se originan en los primeros 30 Å de la superficie de la muestra se mide en el espectrómetro, en condiciones de ultra-alto vacío.

Las funciones del espectrómetro son la producción de una intensa radiación de rayos X para irradiar la muestra y fotoexpulsar electrones interiores, la introducción de estos electrones expulsados en un analizador de energía, la detección de la energía y el suministro de una salida apropiada de una intensidad de señal función de la energía de unión de los electrones.

Método utilizado en la experimentación

Los análisis de rayos X por espectroscopía de fotoelectrones (XPS) se han realizado utilizando un espectrómetro Physical Electronic, modelo 5701 Imaging XPS System (Apartado 3.2.3.6). Se ha utilizado esta técnica para caracterizar las partículas formadas en la reacción de tribocorrosión entre el acero AISI 52100 y el líquido iónico LI1 y para estudiar la funcionalización de las nanopartículas de ZnO con el LI4. En este último estudio, se ha obtenido información de la composición superficial de las muestras modificadas con líquido iónico para poder comparar con los resultados obtenidos para las nanopartículas de ZnO puras.

En todos los casos, las energías de ligadura han sido referenciadas al pico del C 1s (284,8 eV) como una norma interna del sistema. La precisión es de $\pm 0,1$ eV.

3.3.2.2 Caracterización estructural

La caracterización estructural se ha realizado mediante Microscopía óptica, Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS), Microscopía electrónica de transmisión (TEM-EDS-RHEED), Microscopía de fuerza atómica (AFM) y Difracción de rayos X (XRD).

3.3.2.2.1 Microscopía óptica

Para la caracterización de la distribución de líquido iónico y de nanopartículas, en su caso, en la matriz polimérica, se han realizado cortes transversales de las diferentes probetas obteniéndose láminas de 20 μm de espesor. Dichos cortes se han realizado en la cortadora de precisión, descrita en el apartado 3.2.2.4, utilizando una velocidad de avance de 2 mm/min y una velocidad de corte de 2.000 rpm. Se ha empleado un disco con filo de diamante especial para el corte de polímeros.

Las láminas se han pulido con papel de carburo de silicio con una granulometría de P-1200 y con pasta de diamante de 4, 2 y 1 μm , con el fin de observarlas en el microscopio óptico, libres de los defectos producidos por el proceso de corte.

3.3.2.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Fundamento de la técnica

La caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM) de los materiales poliméricos comprende una serie de aplicaciones que difieren en su estructura y micromorfología. En cada caso la estrategia de la exploración es distinta dependiendo de la naturaleza de cada material y de las posibilidades que se tienen para la preparación de las muestras.

El microscopio electrónico de barrido es uno de los mejores métodos adaptados al estudio de la morfología de las superficies. A diferencia de un microscopio óptico, que utiliza fotones del espectro visible, la imagen obtenida por el SEM se genera por la interacción de un haz de electrones con una capa superficial y fina de la muestra mediante un proceso de rastreo.

La resolución espacial de una observación por SEM viene dada por el área de la muestra reflectante, y depende del grado de interacción de la radiación con la muestra. Esta interacción genera electrones reflejados (secundarios o elásticos) que son atraídos por un detector para dar las imágenes topográficas.

La simplicidad en la preparación de muestras para SEM es quizás la principal ventaja que ofrece esta técnica. El hecho de que la observación de la muestra se haga punto a punto, permite la utilización de muestras de cualquier tamaño y forma, y da lugar a una gran profundidad de campo.

En el SEM el metalizado de las muestras poliméricas es indispensable y su función, además de hacer conductora la superficie, es eliminar la electricidad estática, minimizar el daño por radiación y aumentar la reflectividad electrónica.

Método utilizado en la experimentación

En el presente estudio se utilizó el microscopio electrónico de barrido HITACHI S-3500N descrito en el apartado 3.2.3.8 para realizar la caracterización microscópica de las superficies de criofractura tanto de las probetas de polímero puro como de las nuevas dispersiones. Dichas criofracturas se realizaron por inmersión de una delgada lámina de muestra en nitrógeno líquido para evitar deformaciones en la morfología de las fases.

Como ya se comentó, el equipo lleva acoplado dos microanalizadores por dispersión de energía de rayos X (EDS) que permiten la realización de mapas elementales, perfiles de distribución y cálculo semicuantitativo de la composición elemental en un punto, en un área o en toda la imagen.

Los recubrimientos se realizaron con una delgada capa de oro en presencia de una atmósfera ionizante de argón utilizando el equipo SC7640 Sputter Coated de Polaron Division, que permite controlar el espesor de dicha capa.

3.3.2.2.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Fundamento de la técnica

Esta técnica es capaz de resolver estructuras a nivel atómico y molecular y presenta un importante papel con respecto al análisis morfológico de los polímeros. Su principal limitación es el efecto destructivo que ejercen los electrones sobre los polímeros y las muestras orgánicas en general. Aunque morfológicamente la muestra parezca inalterada, el deterioro de la estructura cristalina se manifiesta con la extinción progresiva del diagrama de difracción. No sólo se destruyen las interacciones moleculares de tipo secundario, sino también los propios enlaces covalentes. El control riguroso de la dosis de radiación y el uso de sistemas de registro extraordinariamente sensibles hace posible obtener los mejores diagramas de difracción de electrones.

La TEM se ocupa de la información suministrada por los electrones que traspasan una muestra delgada sobre la que se ha hecho incidir un haz electrónico coherente y a gran velocidad.

La interacción de los electrones con la materia es un fenómeno complejo. Cuando hacemos incidir un haz electrónico sobre una muestra, los electrones pueden no desviarse de la trayectoria inicial, o ser desviados elásticamente o inelásticamente dependiendo, respectivamente, de que la interacción sea con el núcleo o con algún orbital electrónico de alguno de los átomos que forman parte del material. Los electrones desviados de forma inelástica experimentan un cambio en su velocidad como consecuencia de la energía perdida en la colisión con la muestra, mientras que los desviados de forma elástica mantienen su velocidad y son los responsables de los fenómenos de difracción. Los electrones no desviados y los desviados elásticamente son los únicos que contribuyen de forma constructiva a la formación de la imagen, mientras que los desviados de forma inelástica son los responsables del ruido de fondo presente en toda imagen de microscopía electrónica. La proporción de electrones dispersados de forma elástica es directamente proporcional al grosor de la muestra. Por esta razón, los experimentos de difracción se realizan a un voltaje mayor que los análisis morfológicos.

El microscopio electrónico de transmisión consta de un sistema de iluminación formado por un filamento de W o LaB₆ que emite electrones, que serán acelerados por la elevada diferencia de potencial a que son sometidos (100–1000 kV). El haz de electrones es focalizado hacia la muestra mediante dos lentes condensadoras, la primera recoge la imagen del filamento y la segunda controla el área de iluminación. El vacío existente en la columna permite la transmisión de los electrones, a través de ella, hacia la muestra. A continuación, se encuentra la lente objetivo que amplía la imagen y finalmente la lente protectora que la dirige hacia la pantalla fluorescente que recoge la imagen final. Todas las lentes son de naturaleza electromagnética y su potencia se puede controlar variando el voltaje.

La resolución es una ventaja importante de esta técnica. Generalmente, para una sustancia estable en un microscopio operando correctamente, la resolución práctica viene determinada por la aberración cromática debida a la presencia de electrones inelásticos. Dado que su proporción aumenta de forma exponencial con la cantidad de materia con la que colisiona, el espesor de la muestra es decisivo para obtener buenas imágenes. De hecho, la preparación de muestras hiperfinas (5-100 nm) para TEM constituye la mayor limitación práctica de esta técnica.

Por otra parte, con este microscopio se puede obtener un diagrama de difracción de electrones de la muestra, lo que aporta una valiosa información sobre su organización estructural a nivel atómico y molecular.

Los diagramas de difracción de monocristales consisten en retículos puntuales que representan la proyección de la red cristalina sobre el plano perpendicular al haz electrónico. Para las muestras amorfas consiste en un halo difuso que rodea a una mancha central correspondiente a la radiación no desviada, mientras que para las cristalinas se observan diagramas con máximos y mínimos, cuya disposición en el espacio viene determinada por el tipo de estructura presente.

Método utilizado en la experimentación

Para la observación de las nanopartículas de ZnO puras, funcionalizadas con los líquidos iónicos y dispersas en la matriz de polímero se ha utilizado el microscopio Jeol JEM-2010 descrito en el apartado 3.2.3.9.

Para la preparación de las muestras de polímero se utilizó un ultramicrotomo de la marca RMC, modelo MT XL. Los cortes, de unos 100 nm de espesor, se realizaron con cuchilla de diamante y fueron depositados sobre rejillas de cobre (300 mesh de cuadrícula) recubiertas de una película de polímero Formvar[®] reforzado con carbono y sin agujeros.

Para la preparación de las muestras en forma de polvo, como es el caso de las nanopartículas funcionalizadas de ZnO con LI4, simplemente se suspenden en etanol y se dispersan en un baño de ultrasonidos. Posteriormente se deposita una gota de la suspensión sobre un soporte denominado “Lacey Carbon” y que es una rejilla de cobre (de 300 mesh de cuadrícula) recubierta de una película de polímero carbonoso agujereado.

El calibrado de la constante de cámara se realizó con oro (reflexiones características a 4,08; 2,35; 2,04; 1,44, 1,23; 1,18 y 1,02 Å), obteniéndose un valor para $L = 80$ cm y para $\lambda = 0,00251$ nm (200 kV).

La rotación del diagrama de difracción se determinó experimentalmente mediante cristales de MoO₃.

3.3.2.2.4 Microscopía de fuerza atómica (AFM)

Fundamento de la técnica

La microscopía de fuerza atómica se diferencia de las microscopías convencionales, en que mientras las otras técnicas usan lentes u ondas electromagnéticas, en la AFM una sonda barre la muestra e interacciona con la superficie de la misma. Con esta técnica se pueden obtener imágenes tridimensionales de la morfología de la muestra y obtener un mapa topográfico de su superficie.

El principio de medida de la microscopía de fuerza atómica se basa en una sonda cuya punta tiene usualmente unos pocos micrómetros de largo y menos de 0,1 micras de diámetro, montada sobre un soporte de 100 a 200 micras de largo. Durante el ensayo se mantiene una fuerza constante entre la sonda y la muestra. Mediante un rayo láser enfocado sobre la sonda

se controla el movimiento en el eje z de la punta de la sonda, a la vez que se registra dicho movimiento para generar la imagen topográfica de la muestra.

Método utilizado en la experimentación

El microscopio empleado en esta tesis fue un Scientec modelo PicoSPM (Apartado 3.2.3.10) en el modo de contacto. En concreto, el equipo se utilizó para estudiar la topografía de las superficies de probetas de RE puras y modificadas con LI1.

3.3.2.2.5 Difracción de rayos X

Fundamento de la técnica

Esta técnica permite obtener el diagrama de difracción del material y la ordenación de sus átomos en el espacio.

Cuando los electrones emitidos por un filamento calentado a temperatura elevada se hacen incidir sobre un ánodo metálico, de forma de las capas más internas de los átomos que lo constituyen puedan producir transiciones, se generan rayos X cuya longitud de onda se sitúa entre 10^{-7} y 10^{-11} m. Normalmente se utiliza un ánodo de cobre y se obtiene un espectro de rayos X formado por una banda ancha responsable de la radiación blanca y unas líneas características (CuK_α y CuK_β) que se pueden separar mediante filtros adecuados.

La difracción de rayos X sigue el principio de Huygens, donde cada rendija presente en el cristal actúa como un nuevo foco emisor de ondas que interfieren constructiva o destructivamente para producir la difracción. Únicamente se produce interferencia constructiva cuando se cumple la ley de Bragg:

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad [3.1]$$

donde d_{hkl} es el espaciado de los planos de Miller, θ el ángulo de incidencia o reflexión, n el número de orden y λ la longitud de onda de la radiación utilizada. El conjunto de espaciados cristalográficos permite determinar la celdilla unitaria determinada por los parámetros a , b , c y los ángulos existentes entre ellos α , β , y γ .

Método utilizado en la experimentación

En los análisis realizados en el difractómetro descrito en el apartado 3.2.3.11 para caracterizar las muestras de nanopartículas de ZnO puras y funcionalizadas con LI4, se ha usado la radiación $\text{K}\alpha$ del Cu ($\lambda = 0,154$ nm), con una apertura de $0,05^\circ$ y un paso de 3 s. Para realizar el ajuste de los difractogramas y la identificación de las fases presentes en cada muestra se ha empleado la base de datos ICDD (International Center for Diffraction Data).

3.3.3. Técnicas de ensayo

3.3.3.1. Ensayos mecánicos

Debido a que los materiales poliméricos tienen propiedades viscoelásticas muy diferentes según su naturaleza química, el comportamiento de los mismos cuando se someten a fuerzas externas es muy variable, dependiendo tanto de factores estructurales (estructura química, peso molecular, grado de cristalinidad, grado de entrecruzamiento, etc), así como de factores ambientales (temperatura, humedad) y otras características del ensayo.

Sin embargo, el hecho de que muchos de estos materiales se utilicen en distintas aplicaciones industriales por la buena relación existente entre sus propiedades mecánicas y sus costes, en comparación con otros materiales tradicionales, hace que el estudio del comportamiento mecánico sea esencial para la mayoría de los polímeros y en particular para los polímeros de altas prestaciones.

Existen muchos tipos de ensayos mecánicos y técnicas instrumentales para el estudio de las propiedades mecánicas de los materiales poliméricos, algunos de los cuales han sido adoptados a partir de los que ya existían para otros tipos de materiales como los metales. La mayoría de estos ensayos se encuentran normalizados y aparecen publicados en normas internacionales como las ISO o las ASTM.

En la presente tesis, el análisis de las propiedades mecánicas tanto de los polímeros base como de las nuevas dispersiones se ha realizado mediante el ensayo clásico de tracción y medida de la dureza de los materiales.

3.3.3.1.1. Ensayos de dureza

La dureza superficial de un material se define como la resistencia que ofrece a ser rayado o penetrado por otro.

Los ensayos de dureza normalizados para polímeros son ensayos de penetración. Las deformaciones (profundidades de penetración) se determinan después de la aplicación de un peso durante un tiempo preestablecido.

Los métodos existentes para determinar esta propiedad se diferencian básicamente por la forma del penetrador y, las condiciones de aplicación de la carga. La elección del método a aplicar depende de distintos factores relacionados con la geometría y la naturaleza del material.

La viscoelasticidad de los polímeros, introduce dificultades en la interpretación de los datos de dureza pues, además de la temperatura, los resultados dependen del tiempo de aplicación de la carga y de la rapidez a la hora de medir la huella dejada por el penetrador.

Método utilizado en la experimentación

Para la determinación de las durezas en los polímeros estudiados se utilizó un durómetro digital TH210 (Apartado 3.2.4.1) para ensayos de dureza Shore D, que cumple con la norma ASTM D2240 [158].

El durómetro consta de un pie de apoyo, un penetrador, un dispositivo indicador y un muelle calibrado. En la parte superior lleva alojada una masa que aplica la presión suficiente sobre la probeta para que el penetrador actúe de forma correcta.

Para la realización del ensayo se coloca la probeta sobre una superficie rígida, horizontal y plana, se mantiene el durómetro en posición vertical, se aproxima la probeta al penetrador de forma rápida, sin golpearla, y se aplica la presión suficiente para conseguir un contacto firme entre el penetrador y la probeta, tomándose como valor de dureza la que se lee del dispositivo después de 15 ± 1 segundos de aplicar la fuerza.

En todos los casos las probetas de caras planas y paralelas se ensayaron a temperatura ambiente. Se realizaron cinco mediciones en posiciones diferentes de la probeta, a una distancia mínima entre sí de 6 mm y se determinó el valor medio.

3.3.3.1.2. Ensayo de tracción

A pesar de que el comportamiento viscoelástico de los polímeros, provoca que la interpretación de resultados de los ensayos de tensión-deformación sea muchas veces más compleja que en otros materiales, tradicionalmente este tipo de ensayos han sido los más utilizados para la determinación de las propiedades mecánicas de estos materiales. En esencia consisten en someter a una probeta, de geometría definida, a una fuerza de tracción uniaxial creciente mientras se realiza simultáneamente una medida del alargamiento de la probeta hasta que se produce la rotura de la misma. Sus características se describen en las normas ASTM D638 [164] y su equivalente UNE-EN ISO 527-1. Las muestras se acondicionaron de acuerdo con la norma ISO 291 [156].

Estos ensayos se realizaron en una máquina universal de ensayos (Apartado 3.2.4.2), cuyo esquema básico se muestra en la figura 3.76.

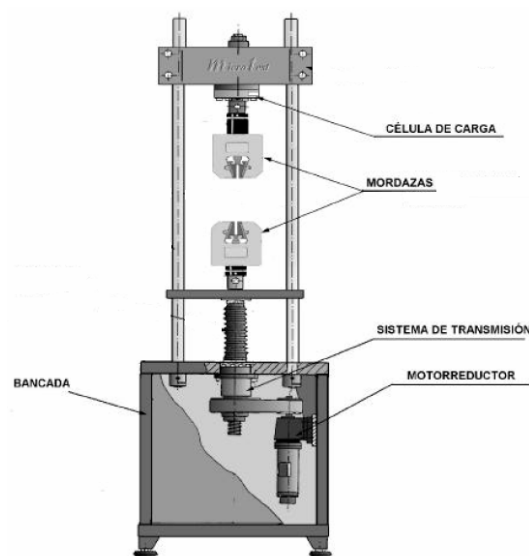


Figura 3.76. Esquema de la máquina de ensayos de tracción.

3.3.3.1.2.1. Probetas

En la figura 3.77 se muestra la geometría de las probetas de tracción utilizadas bajo norma en la presente memoria. En estas probetas destacan dos zonas:

- Los hombros, extremos ensanchados para fijar la probeta a la máquina de tracción.
- El cuerpo central, la parte más importante de la probeta, sobre la que se mide la deformación de la misma. El área transversal de la probeta en esta zona es sensiblemente inferior a la del resto de la probeta, para asegurar que las deformaciones y los fallos se localicen en esta zona.

La longitud del cuerpo central, L_0 , debe ser sensiblemente superior a su espesor, e , de forma que se pueda asegurar un estado tensional de tracción pura. La distancia entre el final del cuerpo central y los hombros, $(L_0 - L_1)$, debe ser tal que evite que el aumento de sección en los extremos produzca distorsiones en la deformación del cuerpo central.

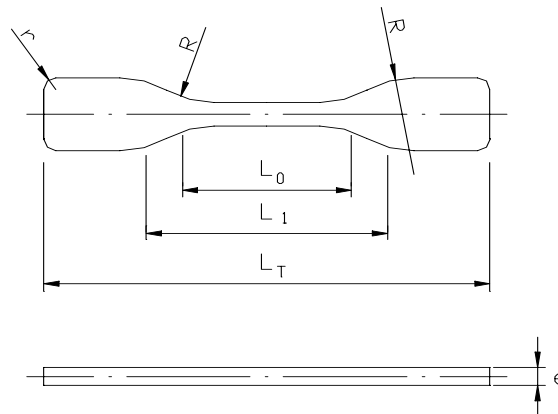


Figura 3.77. Probeta de tracción.

Las probetas cuyas dimensiones no cumplen con las tolerancias especificadas en la norma son rechazadas. Las probetas se acondicionaron durante 24 horas en la cámara climática a 25° C y con una humedad relativa del 50%, previamente a la realización del ensayo.

3.3.3.1.2.2. Curvas tensión-deformación

En un ensayo típico de tracción los datos de tensión y deformación, obtenidos mientras se realiza el ensayo a una temperatura y velocidad constante, suelen representarse en un diagrama cartesiano, obteniéndose curvas tensión-deformación (σ - ε), cuya forma varía con la naturaleza del polímero y con las condiciones de ensayo.

La tensión nominal (σ) y deformación (ε) se definen como:

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad [3.2]$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L} \quad [3.3]$$

Siendo A el área inicial de la sección transversal de la probeta, L la longitud inicial de la probeta y ΔL la variación de la longitud en la dirección de la fuerza aplicada F .

La evaluación de los parámetros mecánicos se realiza a partir de estas curvas proporcionadas por el registro gráfico. En la figura 3.78 se pueden ver las curvas σ - ϵ típicas obtenidas en ensayos de tracción para distintos polímeros. Las tensiones son de tracción, uniaxiales, y las deformaciones se dan en porcentajes de deformación.

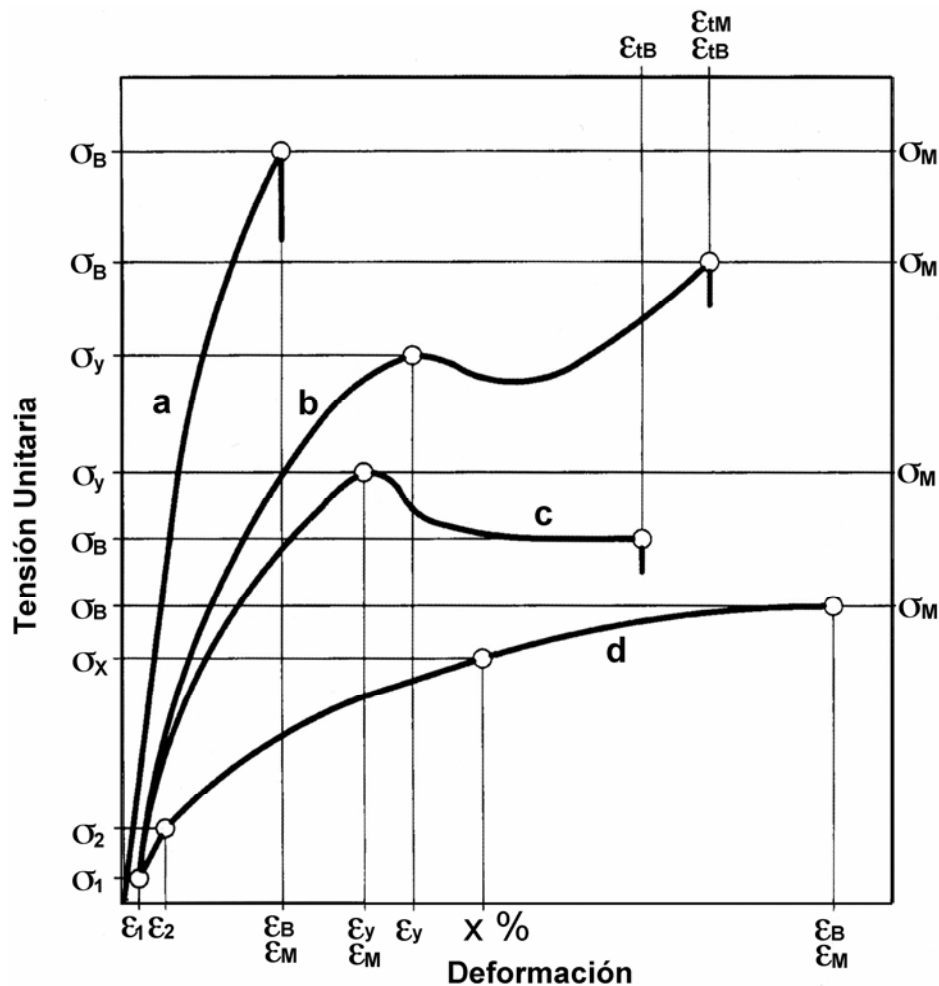


Figura 3.78. Curvas típicas de tensión-deformación en polímeros.

La primera parte de la curva corresponde a la deformación elástica del material donde σ y ϵ son proporcionales según la ley de Hooke ($\sigma = E \cdot \epsilon$), hasta alcanzar un punto determinado llamado límite de proporcionalidad. La pendiente en ese tramo corresponde al módulo de Young o módulo elástico.

A partir de este punto, se entra en una zona de transición entre el comportamiento elástico y el comportamiento plástico del material, hasta que se rebasa el límite elástico, punto que corresponde al máximo valor de la tensión que puede soportar un material sin sufrir una deformación permanente. Este valor se denomina también límite de fluencia.

El límite elástico o la tensión en el punto de fluencia es un valor importante para el uso del material, pues las piezas tienen que diseñarse para trabajar por debajo de dicho valor, y que de este modo no adquieran deformaciones permanentes.

Cuando se supera el límite elástico, el material sufre deformación plástica, que es permanente, es decir, si se suprime la carga, el material no recupera sus dimensiones originales. En la zona plástica, la muestra sufre grandes deformaciones incluso sin grandes aumentos de la carga y, de hecho, puede ocurrir que la deformación aumente aún cuando la carga o tensión disminuya, es lo que se denomina estricción o cadencia y que consiste en la formación de un cuello o reducción local de la sección transversal de la muestra. En algunos casos la curva vuelve a ser ascendente hasta llegar a la fractura final. Este aumento de tensión tras el estiramiento es conocido como endurecimiento por deformación.

La deformación plástica continúa hasta la fractura o rotura del material. El punto de fractura viene definido por la tensión σ_B , y la deformación ε_B .

Si la deformación plástica entre el límite elástico y el punto de fractura es grande, el material es dúctil (curvas b, d). Si la fractura se produce en torno al límite elástico o antes, el material es quebradizo o frágil (curva a). En el caso de materiales cuya deformación plástica no sea grande antes de la rotura, presentarán un comportamiento intermedio entre frágil y dúctil (curva c).

Se define el concepto de tenacidad como el área encerrada bajo la curva σ - ε . Representa la energía mecánica por unidad de volumen necesaria para producir la rotura y por tanto es una medida de la resistencia del material a la rotura. Puede observarse una cierta relación entre ductilidad y tenacidad: cuanto más dúctil es un material, mayor será el área encerrada y mayor la tenacidad o energía absorbida para la rotura; si bien es cierto que un material frágil puede ser un material tenaz, si la tensión máxima alcanza un valor alto.

3.3.3.1.2.3. Resultados del ensayo de tracción

En el presente apartado se aportan los resultados de las propiedades mecánicas obtenidos en los ensayos de tracción, representando o tabulando las propiedades que se definen a continuación:

- *Módulo de elasticidad o de Young (E)*: Relación entre la diferencia de tensiones y la diferencia de los valores de deformación en la zona donde se cumple la ley de Hooke, o pendiente de la curva σ - ε en esa misma zona. Se expresa en megapascuales (MPa).
- *Límite elástico*, valor de la tensión que soporta la probeta en el momento de producirse el fenómeno de la cedencia o fluencia. Este fenómeno tiene lugar en la zona de transición entre las deformaciones elástica y plástica y se caracteriza por un rápido incremento de la deformación sin aumento apreciable de la carga aplicada. El *punto de fluencia* es el primer punto de la curva tensión-deformación en el que la pendiente de la curva se hace cero. Si bien se emplea el límite elástico convencional o práctico: valor de la tensión a la que se produce un alargamiento prefijado de antemano (0,2%, 0,1%, etc.) en función del extensómetro empleado.

Tras este máximo, toda la deformación se produce en una región relativamente pequeña de la probeta. La elongación de la probeta continúa por propagación

de la deformación a lo largo del cuerpo central y no por crecimiento de la deformación, en la región ya deformada. Este fenómeno es la formación del cuello o *necking*. La figura 3.79 ilustra el proceso de aparición del cuello y su desarrollo en una probeta.

Una vez que la banda de deformación ha recorrido todo el cuerpo central, o ha encontrado alguna discontinuidad, la tensión comienza a aumentar de nuevo, hasta valores que suelen superar el de fluencia. Este fenómeno refleja el endurecimiento por deformación del material. El endurecimiento también puede desarrollarse progresivamente a la vez que se propaga el cuello, como se muestra en la figura 3.79.

- *Resistencia a la tracción*, fuerza máxima soportada por la probeta dividida por la sección inicial de la probeta.
- *Alargamiento de rotura*, incremento de longitud que ha sufrido la probeta en el momento de la rotura.
- *Estricción a la rotura*, es la reducción de la sección que se produce en la zona de la rotura.
- *Tensión última*, tensión que soporta la probeta en el instante en que se produce el fallo. Puede coincidir con la resistencia a la tracción o ser inferior a ésta.

Las probetas fueron sometidas a ensayos de tracción según norma ASTM D-638 [164]. Se ensayaron probetas de resina, de poliamida y policarbonato puras y modificadas con distintos contenidos en peso de líquidos iónicos y/o nanopartículas de ZnO. Los resultados obtenidos corresponden al valor promedio de cinco probetas válidas de cada material.

El comportamiento de una probeta se considera no válido, según las normas citadas, cuando ocurre una de las siguientes circunstancias:

- a) El fallo se produce fuera del cuerpo central de la probeta.
- b) La duración del ensayo es inferior a 30 segundos.
- c) La fractura de la probeta se produce prematuramente debido a la presencia de defectos de fabricación, y siempre que éstos sean evitables.

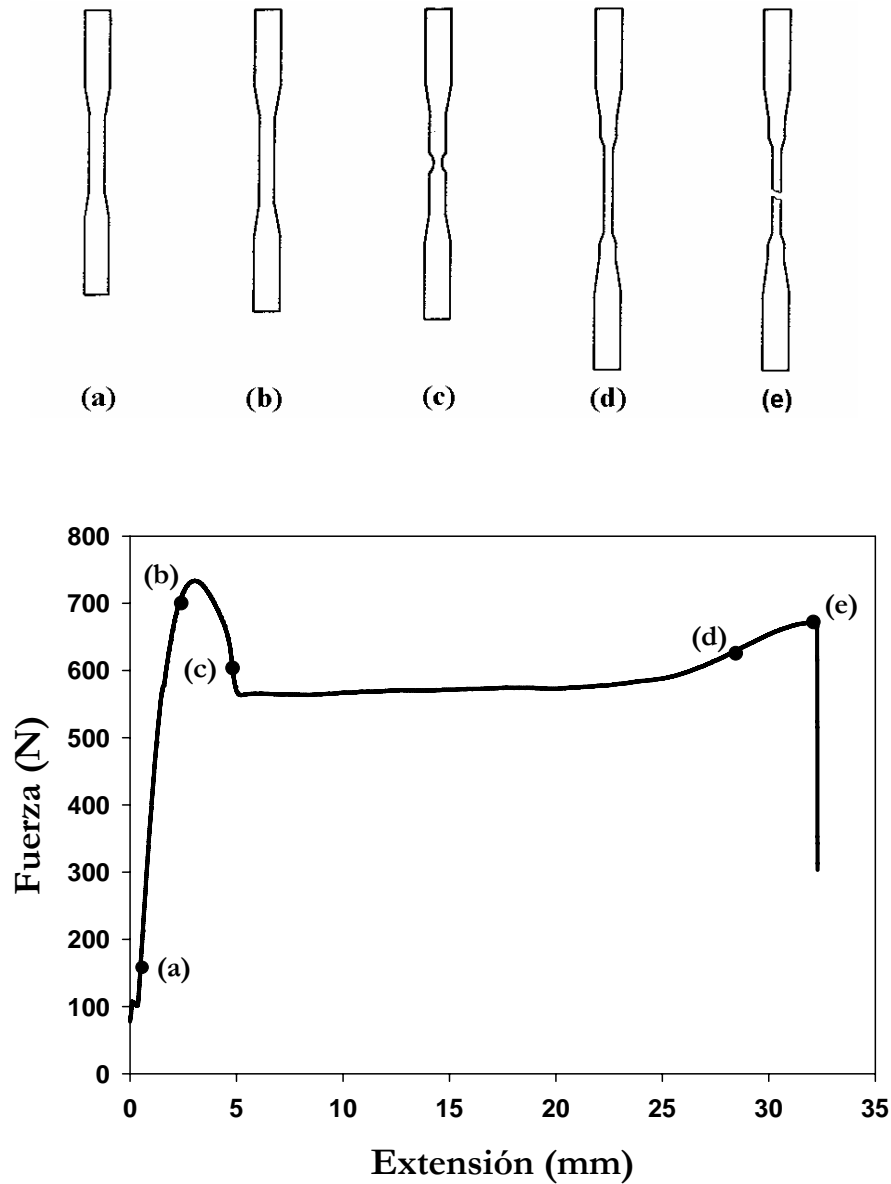


Figura 3.79. Apariencia de las probetas de policarbonato durante un ensayo de tracción. En la curva se ha situado el instante correspondiente a cada apariencia. (a) Probeta inicial; (b) elongación anterior a la fluencia; (c) formación del cuello; (d) elongación del cuello; (e) fractura.

En la tabla 3.16 se muestran las principales condiciones establecidas en los ensayos de tracción realizados.

Tabla 3.16. Condiciones ensayos de tracción.

Condiciones ensayos	Resina	Nylon	Policarbonato
Velocidad del ensayo (mm/min)	2	25	15
Longitud inicial (mm)	53 ± 1		
Precarga (N)	1	2	2
Temperatura ($^{\circ}$ C)	25 ± 1		
Humedad relativa (%)	35 ± 5		

3.3.3.2 Determinación de los coeficientes de fricción estático y dinámico en ausencia de desgaste

La determinación de los coeficientes de fricción estático y dinámico se realiza según la norma ASTM D1894 [159]. En dicha norma se definen los coeficientes de fricción estático y dinámico y se establece la determinación de dichos coeficientes para el caso de polímeros cuando deslizan sobre sí mismos o sobre otros materiales:

- **Fricción:** resistencia al movimiento relativo entre dos cuerpos en contacto.
- **Coefficiente de fricción:** relación entre la fuerza requerida para mover una superficie sobre otra y la fuerza normal total aplicada entre las superficies.
- **Coefficiente de fricción dinámico:** relación entre la fuerza requerida para mover una superficie sobre otra y la fuerza total normal aplicada entre las superficies, una vez ya iniciado el movimiento.
- **Coefficiente de fricción estático:** relación entre la fuerza requerida para mover una superficie sobre otra y la fuerza normal total aplicada a las superficies, en el instante en el que comienza el movimiento.

En la mayoría de los sistemas de contacto con polímeros, el deslizamiento ocurre entre un metal y un polímero. Ésta es la configuración más empleada por la incompatibilidad entre los materiales y las excelentes características de transferencia de calor que presentan los materiales metálicos. En algunos casos también se produce el contacto entre dos polímeros.

Por esta razón se ha determinado el coeficiente de fricción estático y dinámico de los polímeros y de las mezclas polímero-líquido iónico cuando deslizan sobre una superficie de acero inoxidable AISI 316 L o sobre politetrafluoroetileno (PTFE).

3.3.3.2.1 Procedimiento de medida

Para la determinación de los coeficientes de fricción estático y dinámico se ha empleado una de las configuraciones apuntadas en la norma ASTM D 1894, y que se muestra en la figura 3.80.

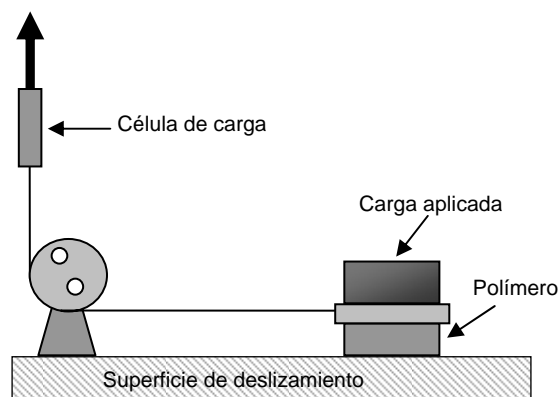


Figura 3.80. Configuración adoptada para las medidas de los coeficientes de fricción.

El sistema básicamente consiste en una superficie plana sobre la que desliza el polímero. Sobre el polímero actúa una carga normal conocida. El polímero va unido mediante un hilo de nylon de un solo filamento a una célula de carga que se desplaza a una velocidad constante, provocando el deslizamiento del polímero sobre la superficie.

En este caso, se ha utilizado una célula de carga Metrotec, modelo HTE de 50 N instalada en la máquina universal de ensayos de tracción (ver apartado 3.2.4.2), que permite un registro de la fuerza de tracción en función de la distancia.

El coeficiente de fricción estático, μ_s se calcula como:

$$\mu_s = A / P \quad [3.4]$$

Donde:

A = carga inicial necesaria para comenzar el movimiento.

P = carga normal total aplicada (peso de la muestra + carga normal aplicada sobre la misma).

El coeficiente de fricción dinámico, μ_d , se calcula como:

$$\mu_d = B / P \quad [3.5]$$

siendo B el valor medio de la carga registrada durante el deslizamiento de las superficies en la célula de carga. El valor de P se ha definido en la ecuación (3.4).

Los ensayos se realizaron a temperatura ambiente (23 ± 2 °C), aplicando una carga de 3,8 N (presión de contacto de 5 kPa), sobre una distancia de 150 mm y a una velocidad de desplazamiento de 150 mm/min. Se realizaron un total de cinco ensayos para cada uno de los materiales estudiados, tomándose como valores representativos la media de cada uno de ellos.

3.3.3.3. Ensayos tribológicos

Para la realización de los ensayos de fricción y desgaste en los materiales estudiados se utilizaron dos configuraciones. Los ensayos *punzón sobre disco* se realizaron en los tribómetros de IMPLANT SCIENCES CORPORATION, modelo ISC-200 PC y MICROTEST MODELO MT/30SCM/T y los ensayos *segmento-anillo* en el tribómetro TE 88 de PHOENIX MULTI-STATION.

También se realizaron ensayos de rayado en probetas de PC puro y PC+0,5%ZnO con el equipo descrito en el apartado 3.2.4.4.

3.3.3.3.1. Ensayos tribológicos punzón sobre disco

Los ensayos de fricción y desgaste se han llevado a cabo con los tribómetros descritos en los apartados 3.2.4.3.1 y 3.2.4.3.2 de configuración punzón sobre disco, enfrentando siempre el par polímero/acero, para ensayos en seco, o utilizando los líquidos iónicos como lubricantes externos de dichos contactos (ver figura 3.81).

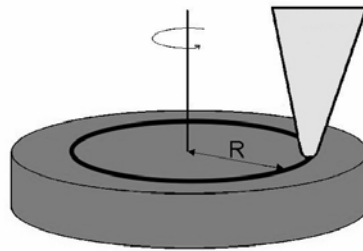


Figura 3.81. Diagrama del ensayo punzón sobre disco.

3.3.3.3.1.1. Determinación de los coeficientes de fricción

Los datos de fricción se registran en tiempo real mediante los programas informáticos que acompañan a los tribómetros, proporcionando las gráficas de fricción-distancia para cada uno de los ensayos realizados.

En el capítulo IV “Discusión de resultados”, se muestran tablas con los valores medios del coeficiente de fricción y, donde corresponda, las desviaciones estándar entre paréntesis, para cada grupo de ensayos realizados.

3.3.3.3.1.2. Determinación del volumen de desgaste

Los ensayos en los que se adoptó esta configuración de contacto, no mostraron desgaste del punzón de acero mientras que sí se desgastó el disco de polímero.

El volumen desgastado en el disco se calculó a partir de la medida de la anchura de huella. La observación de las huellas de desgaste se realiza mediante el microscopio óptico conectado al sistema de análisis de imagen “Optimas”. Se toman 6 imágenes de la huella de desgaste situadas en puntos equidistantes de la probeta.

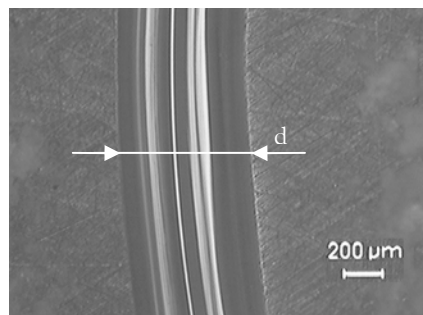


Figura 3.82. Medida del ancho de huella.

Sobre cada una de las imágenes se realizaron 5 medidas de la anchura de huella (d) (figura 3.82), obteniéndose así un total de 30 medidas de la anchura de huella para cada uno de los ensayos.

El volumen de desgaste (W) de cada una de las pruebas se determina a través de la anchura de la huella según la ecuación desarrollada a continuación y que se especifica en la norma ASTM G-99 [160]:

$$W = 2\pi R \left[r^2 \arcsen\left(\frac{d}{2r}\right) - \left(\frac{d}{4}\right)(4r^2 - d^2)^{1/2} \right] \quad [3.6]$$

Donde:

R: radio de giro del punzón sobre el disco, mm.

d: anchura media de la huella desgaste, mm.

r: radio esférico del punzón, mm.

El volumen de desgaste producido durante el ensayo, se calcula a partir de una anchura de huella que se corresponde con la media aritmética de las 30 medidas tomadas a lo largo de la superficie desgastada. Posteriormente se divide W por el producto de la carga aplicada y la distancia del ensayo para obtener el factor de desgaste k ($\text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$) y poder comparar los distintos ensayos realizados.

Los valores medios de la tasa de desgaste así como, donde corresponde, su desviación estándar entre paréntesis, se recogen en las tablas de resultados.

3.3.3.3.2. Ensayos tribológicos segmento-anillo

Estos ensayos tribológicos se han realizado con el tribómetro PHOENIX MULTI-STATION modelo TE 88, descrito en el apartado 3.2.4.3.3, enfrentando siempre el par polímero/acero. Para gestionar toda la información de entrada y salida de datos, se utiliza la consola de control que incorpora el módulo interface de enlace en serie PHOENIX TRIBOLOGY SLIM 2000. Esta interface se conecta al PC y se opera a través del software de control y adquisición COMPEND2000.

3.3.3.3.2.1. Determinación de los coeficientes de fricción

Para medir la fricción generada durante el ensayo se utiliza una célula de carga fijada sobre el brazo soporte del tribómetro. Ésta mide la fuerza en dirección perpendicular al eje del brazo, y en un plano paralelo al plano de trabajo del tribómetro.

La fuerza medida por la célula de carga es transmitida a su vez por un vástago metálico, paralelo al brazo y sujeto a la estructura soporte de la probeta de polímero. Debido al rozamiento generado en toda la superficie del polímero, se genera un par de fricción que equivale a la fuerza transmitida al sensor multiplicada por la distancia que separa el eje de acción de la fuerza con el eje del soporte de la probeta de polímero.

3.3.3.3.2. Determinación de la tasa de desgaste

Para la determinación del desgaste, el tribómetro dispone de un transductor LVDT que mide el desplazamiento vertical del dispositivo, con resolución de una micra y un rango de medida de 1,5 mm. Los valores de desgaste se han expresado como la relación del desplazamiento vertical (pérdida de espesor de la probeta) por la distancia recorrida.

3.3.3.3.3. Ensayos de rayado

Los ensayos de rayado sobre materiales poliméricos han cobrado importancia en los últimos años, como una técnica de gran utilidad para evaluar la resistencia a la abrasión. Estos tipos de ensayos suelen aplicarse en aquellos materiales donde las propiedades superficiales resultan esenciales en sus aplicaciones.

Estos ensayos se han llevado a cabo en una máquina CSM Micro-Scratch Tester (MST) (apartado 3.2.4.4) y se realizaron en colaboración con el “Laboratory of Advanced Polymers and Optimized Materials” (LAPOM) de la Universidad del Norte de Texas.

El microrayador de CSM efectúa los ensayos de rayado de la forma que se ilustró en la figura 2.10 del apartado 2.3.3.

En un ensayo convencional es posible modificar las siguientes variables: número de rayados, longitud de rayado, velocidad de rayado y carga aplicada constante o progresiva. Se denominan ensayos de multirayado aquellos en los que se realizan varios rayados sobre la misma huella. Los ensayos de tipo progresivo son aquellos en los que se incrementa la carga aplicada conforme avanza el indentador a lo largo del material.

Una vez finalizado el ensayo, el procesado de los datos proporciona la siguiente información: profundidad de penetración, profundidad residual y recuperación. Estas variables se definen como:

- **Profundidad de Penetración (P_d):** Es la profundidad a la que penetra el indentador cuando aplica la carga programada, teniendo como referencia la información topográfica obtenida en el barrido inicial.
- **Profundidad Residual (R_h):** Es la profundidad que queda después de realizado un rayado teniendo como referencia inicial la información topográfica obtenida en el barrido inicial.
- **Porcentaje de recuperación (φ):** Es el porcentaje de recuperación calculado en función de los valores de profundidad de penetración y residual.

$$\varphi = \frac{P_d - R_h}{P_d} \times 100 \quad [3.7]$$

Los ensayos de carga progresiva se realizan de la siguiente forma:

- 1 Obtención de la topografía superficial que va a ser rayada, para ello la muestra se desliza contra el indentador con una fuerza de 0,03N para la obtención de la altura inicial de referencia.
- 2 El material desliza hasta el punto inicial y el indentador comienza a penetrar en el material con la fuerza inicial programada y conforme progresa el rayado la fuerza se va incrementado hasta llegar al final de la distancia programada y carga normal final.
- 3 El indentador retira la carga, la platina vuelve a su posición inicial y vuelve a desplazarse para que el indentador realice una medida de la profundidad que se ha generado durante el proceso de rayado.

Los ensayos multirayado, se realizan de la misma manera, salvo que el indentador aplica una fuerza constante durante el rayado.

3.3.3.4. Ensayos tribológicos en resina epoxi (RE)

Los ensayos de fricción y desgaste en RE se realizaron en el tribómetro de IMPLANT SCIENCES CORPORATION, modelo ISC-200 PC.

Se han llevado a cabo dos tipos de ensayos:

- **Ensayos con lubricación**, empleando punzones de acero AISI 316L frente a discos de RE pura y utilizando el LI1 puro como lubricante del contacto metal/polímero.
- **Ensayos en seco**, empleando discos de RE pura y RE modificada con distintos contenidos de LI1 frente a punzones de acero inoxidable AISI 316L.

3.3.3.4.1. Ensayos con lubricación

En los ensayos con lubricación se ha utilizado el líquido iónico LI1 como elemento lubricante. La lubricación se realiza extendiendo aproximadamente 1 ml de líquido iónico sobre el par resina-acero inoxidable AISI 316L.

Se ha estudiado el efecto que sobre el coeficiente de fricción presenta la distancia recorrida en ensayos realizados en idénticas condiciones para este contacto, en seco y en presencia del lubricante LI1.

Los ensayos se realizaron a temperatura ambiente ($23 \pm 2^\circ \text{C}$) bajo carga de 0,49 N (Presión de contacto: 0,07 GPa); una velocidad lineal de 0,10 m/s y para una distancia de deslizamiento de 500 m. El radio de giro del punzón sobre el disco fue de 9 mm y la rugosidad media de las probetas $R_a < 0,5 \mu\text{m}$.

3.3.3.4.2. Ensayos en seco

Los ensayos en seco se han realizado a una temperatura ambiente de $23 \pm 2^\circ \text{C}$. Se ha estudiado la influencia que la concentración del aditivo tiene en el coeficiente de fricción y en el factor de desgaste.

Ensayos en seco de discos de RE+LI1 contra punzones de acero AISI 316 L

Para el estudio tribológico se realizaron al menos tres ensayos tanto para las muestras de RE pura como para cada una de las dispersiones de LI1 (con 0,5; 1; 2,7 y 3,3 % en peso) en RE, en las mismas condiciones.

Los ensayos se realizaron contra punzones de acero inoxidable AISI 316L, bajo carga: 0,98 N (Presión de contacto: 0,10 GPa); velocidad lineal: 0,10 m/s y para una distancia de deslizamiento de 500 m. El radio de giro del punzón sobre el disco fue de 9 mm y la rugosidad media de las probetas $R_a < 0,5 \mu\text{m}$.

3.3.3.5. Ensayos tribológicos en poliestireno (PS)

Los ensayos de fricción y desgaste en PS se realizaron en el tribómetro de IMPLANT SCIENCES CORPORATION, modelo ISC-200 PC. Para cada estudio tribológico se realizaron al menos tres ensayos para cada una de las condiciones ensayadas.

Se han llevado a cabo dos tipos de ensayos:

- **Ensayos con lubricación**, empleando punzones de acero AISI 52100 y AISI 316L frente a discos de PS puro y utilizando distintos líquidos iónicos puros como lubricantes del contacto metal/polímero.
- **Ensayos en seco**, adoptando una única configuración: Discos de PS puro y PS modificado con LI1 frente a punzones de acero AISI 52100.

3.3.3.5.1. Ensayos con lubricación

Ensayos de PS contra punzón de acero AISI 52100 lubricados por LI1

La primera estrategia seguida para disminuir el coeficiente de fricción del par PS/acero AISI 52100 consistió en utilizar los líquidos iónicos puros como elementos lubricantes del contacto.

En primer lugar se utilizó el LI1 y la lubricación se realizó depositando una delgada capa de este líquido sobre la superficie del polímero. En los ensayos realizados a temperatura ambiente y fijando los siguientes parámetros: Carga = 0,49 N (Presión de contacto: 0,08 GPa); Velocidad = 0,10 m/s; Distancia = 500 m; y radio de giro del punzón sobre el disco = 9 mm, se obtuvo un valor medio para el coeficiente de fricción de 0,14.

Como posteriormente se analizará en la discusión de resultados, en el ensayo se producen partículas de tribocorrosión que provocan aumentos bruscos, aunque puntuales en el coeficiente de fricción.

Ensayos de PS contra punzones de acero AISI 316L lubricados por LI

Para evitar el ataque triboquímico producido por el LI1 sobre el punzón de acero AISI 52100, se utilizaron punzones de acero inoxidable AISI 316L.

Se utilizaron los seis líquidos iónicos recogidos en la tabla 3.4 (apartado 3.1.4) como lubricantes puros del contacto PS/AISI 316L. Los ensayos se realizaron a temperatura

ambiente y fijando los mismos parámetros (carga, velocidad, distancia y radio de giro del punzón sobre el disco) utilizados en los ensayos con punzones de AISI 52100, con una rugosidad media de las probetas, $R_a < 0,5 \mu\text{m}$.

3.3.3.5.2. Ensayos en seco

Los ensayos en seco se han realizado a una temperatura ambiente de $23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. Se ha estudiado la influencia que la distribución y concentración del aditivo (LI1) tienen en el coeficiente de fricción y en el factor de desgaste.

Ensayos en seco de discos de PS contra punzones de acero AISI 52100

Los ensayos en seco se han realizado en las mismas condiciones tanto sobre probetas de PS puro como de las nuevas dispersiones de LI1 en PS con contenidos del 1; 1,35 y 3 % en peso.

Los ensayos se realizaron contra punzones de acero AISI 52100, bajo una carga de 0,49 N (Presión de contacto: 0,08 GPa); una velocidad lineal de 0,10 m/s y para una distancia de deslizamiento de 1.000 m. El radio de giro del punzón sobre el disco fue de 9 mm y la rugosidad media de las probetas $R_a < 0,5 \mu\text{m}$.

3.3.3.6. Ensayos tribológicos de poliamida 6 (PA6)

Los ensayos de fricción y desgaste en PA6 a temperatura ambiente se realizaron en el tribómetro de IMPLANT SCIENCES CORPORATION, modelo ISC-200 PC. Los ensayos a temperatura variable se realizaron en el tribómetro MICROTTEST MODELO MT/30SCM/T.

Para cada estudio tribológico se realizaron al menos tres ensayos para cada una de las condiciones ensayadas. Antes de la realización de los ensayos, las muestras fueron estabilizadas a 25°C y 50% HR durante 24 horas.

En todos los ensayos realizados en estas muestras de PA6, el radio de giro del punzón sobre el disco fue de 9 mm y la rugosidad media de las probetas $R_a < 0,9 \mu\text{m}$.

Se han llevado a cabo dos tipos de ensayos, tanto a temperatura ambiente como a temperatura variable:

- **Ensayos con lubricación.**
 - **Temperatura ambiente.** Empleando punzones de acero AISI 316L frente a discos de PA6 puro y utilizando el LI4 puro como lubricante del contacto metal/polímero.
 - **Temperatura variable.** Empleando punzones de acero AISI 316L y bolas de AISI 52100 frente a discos de PA6 puro y utilizando el mismo líquido iónico (LI4) como lubricante externo.
- **Ensayos en seco,** adoptando las siguientes configuraciones:
 - **Temperatura ambiente.** Discos de PA6 puro y PA6 modificado con LI4 frente a punzones de acero AISI 316L.
 - **Temperatura variable.** Discos de PA6 puro y PA6 modificado con LI4 frente a punzones de acero AISI 316L y bolas de AISI 52100.

3.3.3.6.1. Ensayos con lubricación

Temperatura ambiente.

Siguiendo la estrategia establecida para disminuir el coeficiente de fricción del par PA6/acero AISI 316L se utilizó el líquido iónico LI4 puro como elemento lubricante del contacto.

Ensayos de PA6 contra acero AISI 316L con lubricación externa por LI4

Se realizaron al menos tres ensayos con las mismas condiciones y en todos ellos se depositó una delgada capa del líquido sobre la superficie del PA6 puro.

En los ensayos realizados a temperatura ambiente y fijando los siguientes parámetros: Carga = 2,45 N; Presión de contacto = 0,13 GPa; Velocidad = 0,10 m/s y Distancia = 500 m; se obtuvo un valor medio para el coeficiente de fricción de 0,122.

Temperatura variable.

Dada la gran estabilidad térmica del LI4 utilizado como lubricante, se decidió estudiar el comportamiento tribológico del par contemplado a distintas temperaturas.

Se programaron ensayos de lubricación externa utilizando el LI4 como lubricante de los pares PA6/AISI 316L y PA6/AISI 52100, en las mismas condiciones de temperaturas, carga, velocidad y distancia que los ensayos realizados en seco.

3.3.3.6.2. Ensayos en seco

Temperatura ambiente.

En estos ensayos se ha estudiado la influencia que el aditivo (LI4) tiene en el coeficiente de fricción y en el factor de desgaste.

Ensayos de discos de PA6 contra punzones de acero AISI 316L

Los ensayos en seco se han realizado en las mismas condiciones (carga: 2,45 N; velocidad: 0,10 m/s y distancia: 500 m) tanto sobre probetas de PA6 puro como de las nuevas dispersiones de PA6+3% LI4.

Temperatura variable.

En los ensayos en seco a temperatura variable se ha estudiado sólo el efecto de la temperatura sobre el coeficiente de fricción de las muestras puras y modificadas, dada la imposibilidad de medir las huellas.

Los resultados obtenidos de los análisis DMA realizados a las muestras de PA6 puro, permitieron establecer tres temperaturas distintas (-35°C; 25°C y 67°C) para la realización de los correspondientes ensayos tribológicos.

Los ensayos realizados a temperatura variable se programaron para distancias de 20 metros, dada la dificultad de mantener constantes la temperatura y el grado de humedad en ensayos criogénicos.

Ensayos de PA6 y PA6+3%LI4 contra punzones de acero AISI 316L y bolas de acero AISI 52100

Se realizaron ensayos sobre probetas de PA6 puro y modificado con un 3% en peso de LI4 frente a punzones de acero AISI 316L y bolas de acero AISI 52100, en las mismas condiciones de carga, velocidad y distancia que para los ensayos realizados a temperatura ambiente.

Finalmente, para comparar las tasas de desgaste de las muestras de PA6 puro y PA6+3%LI4, se realizaron ensayos tribológicos en seco a temperatura ambiente de ambas muestras contra punzones de acero AISI 316L bajo condiciones de carga más severas (4,90 y 7,35 N) (Presiones de contacto: 0,17 y 0,19 GPa) y para distancias de 500 metros.

3.3.3.7. Ensayos tribológicos en policarbonato (PC)

Se han realizado tres tipos de ensayos tribológicos para las muestras de PC puro y modificadas con nanopartículas de ZnO ó con ZnO+LI4. Los ensayos *punzón sobre disco* se realizaron en los tribómetros de IMPLANT SCIENCES CORPORATION, modelo ISC-200 PC y MICROTEST MODELO MT/30SCM/T y los ensayos *segmento-anillo* en el tribómetro TE 88 de PHOENIX MULTI-STATION. Los ensayos de rayado se realizaron en la máquina CSM Micro-Scratch Tester (MST), descrita en el apartado 3.2.4.4.

Para cada estudio tribológico se realizaron al menos tres ensayos para cada una de las condiciones ensayadas. Antes de la realización de los ensayos, las muestras fueron estabilizadas a 25° C y 50% HR durante 24 horas.

3.3.3.7.1. Ensayos tribológicos punzón sobre disco

En todos los ensayos realizados, el radio de giro del punzón sobre el disco fue de 9 mm y la rugosidad media de las probetas $R_a = 0,5 - 0,8 \mu\text{m}$.

Se han llevado a cabo dos tipos de ensayos:

- **Ensayos con lubricación:**
 - **Temperatura ambiente.** Empleando distintos lubricantes externos del par PC puro/punzones de acero AISI 316L.
 - **Temperatura variable.** Empleando punzones de acero AISI 316L frente a discos de PC puro y utilizando el líquido iónico (LI4) puro como lubricante externo.
- **Ensayos en seco:**
 - **Temperatura ambiente**
 - Discos de PC puro y modificado con nanopartículas de ZnO frente a punzones de acero AISI 52100.
 - Discos de PC puro y modificado, bien con ZnO o con ZnO+LI4, frente a punzones de acero AISI 316L.
 - **Temperatura variable.** Discos de PC puro frente a punzones de acero AISI 316L.

3.3.3.7.1.1. Ensayos punzón sobre disco con lubricación

Temperatura ambiente.

Para disminuir el coeficiente de fricción del par PC/AISI 316L se programaron ensayos de lubricación externa en los que se empleó el líquido iónico puro (LI4) como elemento lubricante del par. Para completar el estudio se realizaron ensayos utilizando como lubricante externo una suspensión de nanopartículas de ZnO en LI4 puro.

Ensayos de PC contra acero AISI 316L con lubricación externa por LI4

Estos ensayos se realizaron en el tribómetro IMPLANT SCIENCES CORPORATION, modelo ISC-200 PC. Se utilizó el LI4 y se extendió 1 ml sobre la superficie del policarbonato puro.

Los ensayos se realizaron bajo una carga de 0,98 N (Presión de contacto: 0,10 GPa), una velocidad lineal de 0,10 m/s y para una distancia de deslizamiento de 500 m.

Ensayos de PC contra acero AISI 316L con lubricación externa por ZnO+LI4

Comprobada la capacidad del LI4 para funcionalizar nanopartículas de ZnO se preparó una suspensión de estas nanopartículas en LI4 puro en una proporción (1:100), para estudiar su comportamiento como lubricante externo del contacto PC/AISI 316L.

Los ensayos tribológicos en este caso se realizaron en el tribómetro MICROTTEST MODELO MT/30SCM/T, fijando las mismas condiciones anteriores excepto la carga aplicada (2,45 N) (Presión de contacto = 0,12 GPa).

Temperatura variable.

Dada la gran estabilidad térmica del LI4 utilizado como lubricante, se decidió estudiar el comportamiento tribológico del par contemplado a (- 35, 25 y 100 ° C). Estas temperaturas fueron seleccionadas a partir de los valores de la $\tan \delta$ obtenidos en los análisis dinámico-mecánicos realizados a las muestras de PC puro.

Ensayos de PC contra acero AISI 316 L con lubricación externa por LI4

Estos ensayos tribológicos se realizaron en el tribómetro MICROTTEST MODELO MT/30SCM/T. Se programaron ensayos cortos, dada la dificultad de mantener constante la temperatura en ensayos criogénicos.

Estos ensayos a temperatura variable, se han realizado fijando las siguientes condiciones: Carga (2,45 N), Presión de contacto (0,12 GPa), velocidad lineal (0,10 m/s) y distancia de deslizamiento (20 m).

3.3.3.7.1.2. Ensayos punzón sobre disco en seco

Temperatura ambiente.

Los ensayos en seco punzón sobre disco se han realizado a una temperatura ambiente de 23 ± 2 °C. Se ha estudiado la influencia que la concentración de los aditivos (nanopartículas de ZnO y líquido iónico) tienen en el coeficiente de fricción y en el factor de desgaste.

Ensayos de discos de PC contra punzones de acero AISI 52100

Estos ensayos se han realizado en las mismas condiciones de carga (0,98 N), presión de contacto (0,10 GPa), velocidad lineal (0,10 m/s) y distancia de deslizamiento (500 m), tanto sobre probetas de PC puro como de las nuevas dispersiones de nanopartículas de ZnO en PC con contenidos del 0,5 y 1% en peso.

Ensayos de discos de PC contra punzones de acero AISI 316L

En la realización de estos ensayos, se han empleado probetas de PC puro y de dispersiones de PC + ZnO. Para estudiar la influencia del LI4 sobre estas nuevas dispersiones, se prepararon probetas de PC+0,5%ZnO+1,5%LI4.

Los ensayos se realizaron bajo una carga de 0,98 N, una velocidad lineal de 0,10 m/s y para una distancia de deslizamiento de 500 m, sobre probetas de PC puro, PC+0,5%ZnO y PC+0,5% ZnO+1,5%LI4.

Temperatura variable.

En estos ensayos se ha estudiado el efecto que tiene la temperatura sobre el coeficiente de fricción y el factor de desgaste en muestras de PC puro.

Ensayos de discos de PC contra punzones de acero AISI 316L

Los ensayos tribológicos se realizaron en el tribómetro MICROTTEST modelo MMT/30SCM/T. Se programaron ensayos cortos por la misma razón comentada en los ensayos con lubricación externa y se fijaron idénticas condiciones.

3.3.3.7.2. Ensayos tribológicos segmento-anillo

Estos ensayos se han realizado a temperatura ambiente de 23 ± 2 °C, en discos de PC puro y de PC+0,5% ZnO frente a anillos de acero AISI 1015 (ver apartado 3.1.3), aplicando la norma ASTM D-3702 [161].

Los parámetros de ensayo fueron: Presión de contacto = 2,1 MPa, velocidad = 360 rpm y situándonos en condiciones límite de presión x velocidad (LPV) = 2 MPa·m/min [165].

3.3.3.7.3. Ensayos de rayado

Para la realización de estos ensayos, los materiales no necesitan de preparación previa, si bien las superficies a rayar deben presentar la mayor planitud posible y disponer de cierta área de ensayo.

En todos los casos, los ensayos se realizaron sobre probetas de tracción, efectuándose los rayados en dos direcciones bien diferenciadas (figura 3.83). Así, se realizaron ensayos en la parte central del cuerpo de la muestra, en la dirección del flujo de material fundido durante la inyección (ensayos longitudinales), y sobre las cabezas de las probetas de tracción en sentido perpendicular al flujo de inyección (ensayos transversales).

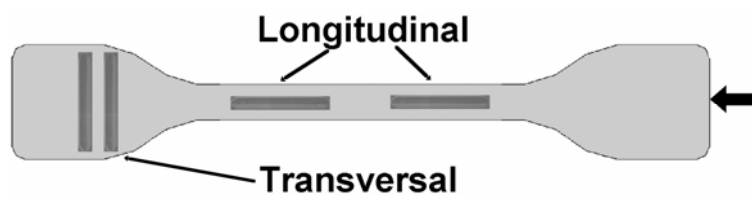


Figura 3.83. Esquema de la probeta de tracción con indicación de las direcciones de rayado.

A continuación se describen los ensayos realizados en las muestras de PC puro y PC+0,5%ZnO.

- **Ensayos de carga progresiva.** Estos ensayos se realizaron aplicando una carga que evoluciona de 0,03 hasta 30 N a lo largo de una distancia de recorrido de 5 mm. Se realizó el estudio para dos velocidades de aplicación de carga (5 y 15 N/min).
- **Ensayos de multirayado.** En cada uno de estos ensayos, se realizaron 15 microrayos en una longitud de recorrido de 5 mm. Se realizaron dos tipos de ensayos:
 - **Ensayos de carga variable.-** Estos ensayos se realizaron aplicando distintas cargas (2,5; 5; 10 y 15 N) para una velocidad constante de 5 mm/min.
 - **Ensayos de velocidad variable.-** Los ensayos se realizaron aplicando distintas velocidades (1; 2,5; 5 y 15 mm/min) para una carga constante de 5 N.

IV. Discusión de resultados

IV. Discusión de resultados

Esta discusión de resultados se ha dividido en cuatro apartados, en función del polímero base: termoestable (resina epoxi) o termoplásticos (poliestireno, poliamida 6 y policarbonato).

En todos los casos se realiza la caracterización de los materiales base puros y del efecto de los aditivos líquido iónico sobre sus propiedades térmicas y mecánicas, para pasar a continuación a discutir el comportamiento tribológico del polímero lubricado por LI, así como de las nuevas mezclas polímero-líquido iónico.

En función de las características del polímero y de sus posibles aplicaciones, se llevan a cabo distintos estudios. Así, para el caso de la resina epoxi, se ha estudiado la influencia del líquido iónico sobre el proceso de curado de la resina. La facilidad de procesado, tanto de la resina pura como del poliestireno, hace que sea posible obtener materiales con concentración variable de líquido iónico.

Sobre la base de los resultados obtenidos para resina epoxi y poliestireno, se selecciona una concentración fija del 3% para las nuevas dispersiones de líquido iónico en PA6. La mayor resistencia de este polímero, nos llevó a ensayar su comportamiento tribológico en un amplio rango de temperaturas. Estas temperaturas se fijaron a partir de los resultados de los ensayos dinámico-mecánicos.

Finalmente, en el caso del policarbonato, se han obtenido nuevos nanocomposites PC-ZnO y se ha determinado la influencia de las nanopartículas sobre las propiedades tribológicas del PC, incluyendo su resistencia al rayado.

Tras estudiar la capacidad lubricante del líquido iónico como lubricante externo del contacto PC/acero, se ha utilizado la capacidad de las moléculas del líquido iónico para ser absorbidas por las superficies, para modificar las nanopartículas de ZnO en nuevos nanocomposites PC-LI-ZnO cuyas propiedades tribológicas se han comparado con las de PC-ZnO.

El último apartado de esta discusión se dedica al estudio de las interacciones nanopartícula – líquido iónico.

4.1. Resina epoxi

4.1.1. Efecto de la adición de líquido iónico en el mecanismo de curado de la resina

Como se ha comentado en la Introducción, el único precedente que existía al inicio del presente trabajo sobre la influencia de los líquidos iónicos sobre las propiedades de las resinas epoxi [105], describía un posible efecto endurecedor del LI sobre la resina.

En este caso, para estudiar el efecto de la adición del LI1 en el mecanismo de curado de la resina, se utilizaron las técnicas experimentales de DSC y FT-IR.

En primer lugar se realizó el correspondiente estudio térmico mediante calorimetría diferencial de barrido. En el termograma correspondiente a la etapa isotérmica (60 °C y 30 minutos) (ver figura 4.1) se puede comprobar, cómo en la resina modificada con un 3% en peso de LI1 (RE+LI(3%)), obtenida según se describe en el apartado 3.3.1.1.1, se libera mayor cantidad de energía por unidad de tiempo (área encerrada bajo la curva) que en la resina pura (RE).

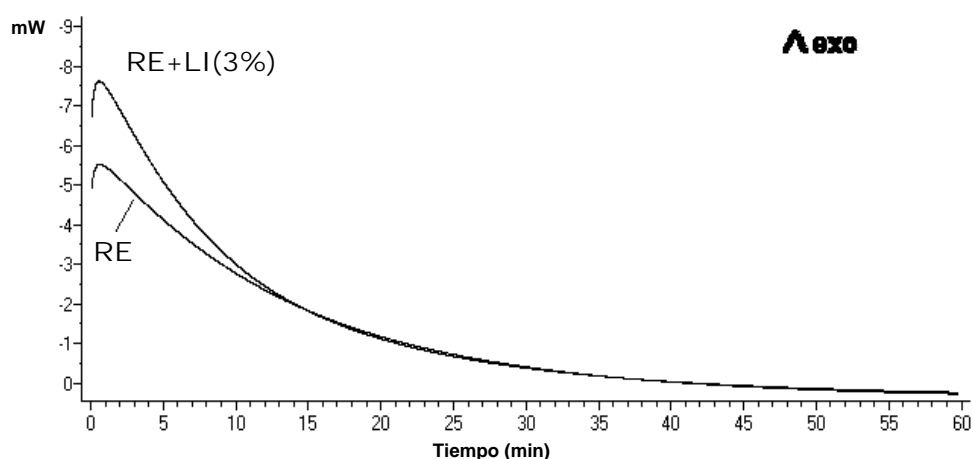


Figura 4.1. Termogramas de la etapa isotérmica del curado RE y RE+ LI(3%)

Por otra parte, en el termograma de la figura 4.2, correspondiente a la etapa dinámica (desde 0 a 200° C aplicando una velocidad de calentamiento de 10°C/minuto), se puede comprobar cómo la muestra modificada con el LI1 presenta una energía residual menor (18,2 J/g) que la resina pura (20,9 J/g).

Estos resultados indican que la presencia del LI hace que la reacción (o el proceso de entrecruzamiento de las cadenas durante el curado) evolucione en mayor extensión.

Paralelamente a la realización del estudio del curado por análisis térmico, se efectuó un seguimiento del proceso mediante la técnica FT-IR.

Una vez realizada la mezcla de los componentes en las proporciones adecuadas, se tomaron sendas muestras de RE y RE+LI1 que fueron ensayadas a distintos tiempos (10, 30 y 115 minutos) tras su mantenimiento a una temperatura constante de 60 °C.

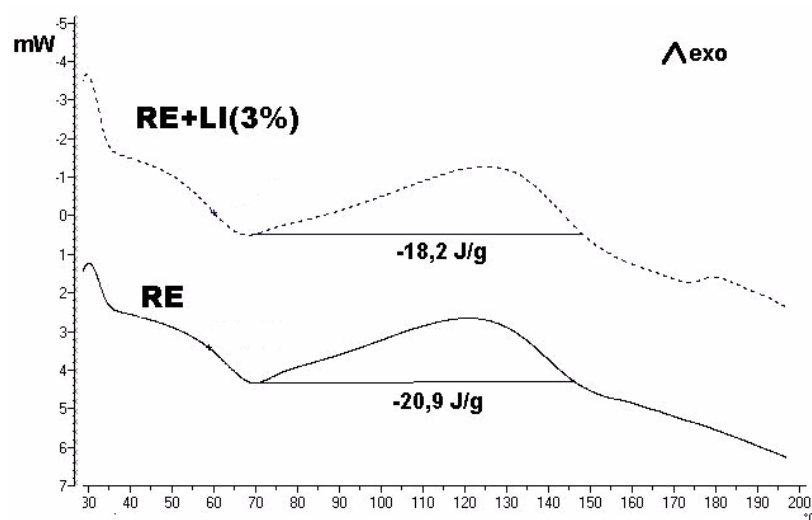


Figura 4.2. Termogramas de la etapa dinámica del curado de RE y RE + LI(3%)

Como se puede comprobar en la figura 4.3, mientras que en los espectros correspondientes a RE y RE+LI1 realizados a los 10 y 115 minutos (correspondientes al inicio y final del curado) no se observan diferencias significativas, en los registros obtenidos a los 30 minutos se puede comprobar cómo mientras que en la RE base aún quedan grupos NH (dos bandas agudas a 3.300 cm^{-1} ; recuadro figura 4.3a) sin reaccionar, en la resina modificada ya han reaccionado, apareciendo por tanto una banda ancha (3.377 cm^{-1} ; recuadro figura 4.3b) correspondiente a la formación de grupos OH según el mecanismo de curado descrito en el apartado 3.1.1.1.

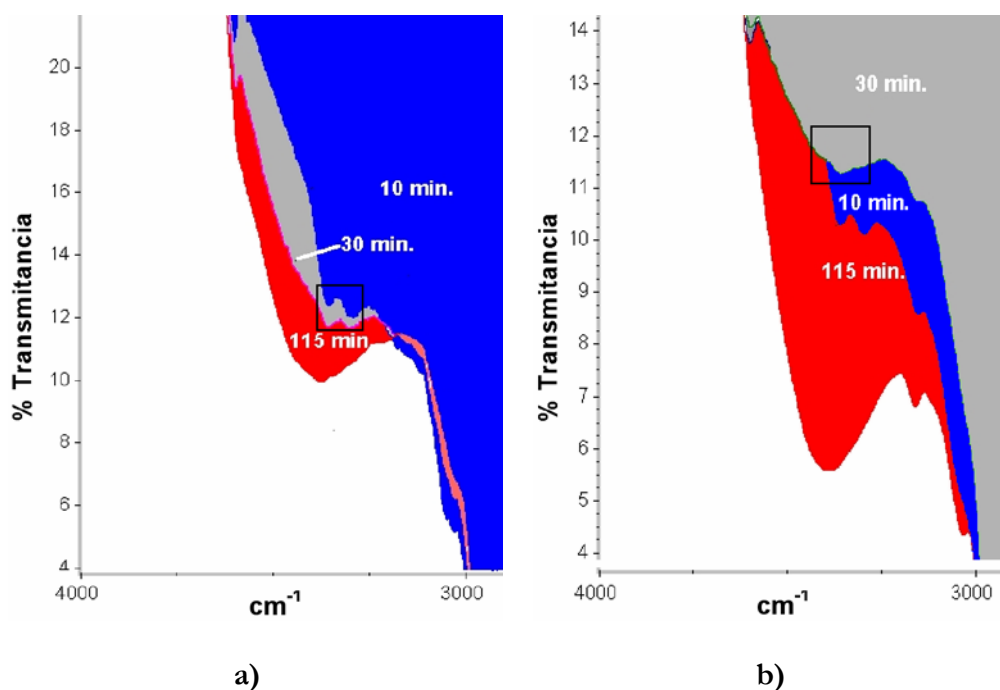


Figura 4.3. Espectros FT-IR curado a 10-30 y 115 minutos (60°C): a) RE; b) RE+LI1(3%)

4.1.2. Microscopía electrónica de barrido. Criofractura

Realizado el estudio del curado de la resina pura y modificada con el líquido iónico, a continuación se realizó la caracterización microscópica de las nuevas dispersiones. En primer lugar se estudiaron los modos de fractura de la resina pura (RE) (figura 4.4a) y de la resina modificada con un 2,7 % de LI1 (RE+2,7% LI1) (figura 4.4b).

Como se puede observar en las imágenes de estas superficies de criofractura, obtenidas por microscopía electrónica de barrido (SEM) a 150 aumentos tras sumergir láminas de ambas muestras en N_2 líquido, no se aprecian diferencias en el modo de fractura de las muestras [116,166].

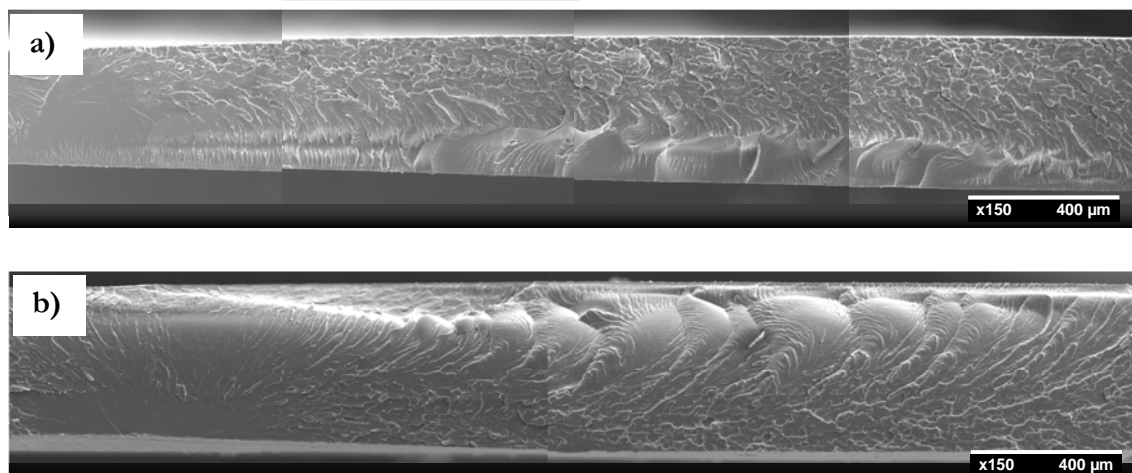


Figura 4.4. Modos de fractura: a) RE; b) RE+ 2,7% LI1

Bajo mayor número de aumentos, en las micrografías de la figura 4.5 correspondientes a la superficie de criofractura de la resina pura se aprecia la morfología típica de la fractura frágil. En el caso de las muestras modificadas (figura 4.6), se mantiene el modo de fractura frágil, pero además se observan partículas redondeadas de entre 2 y 3 μm de diámetro medio, distribuidas en la matriz de resina.

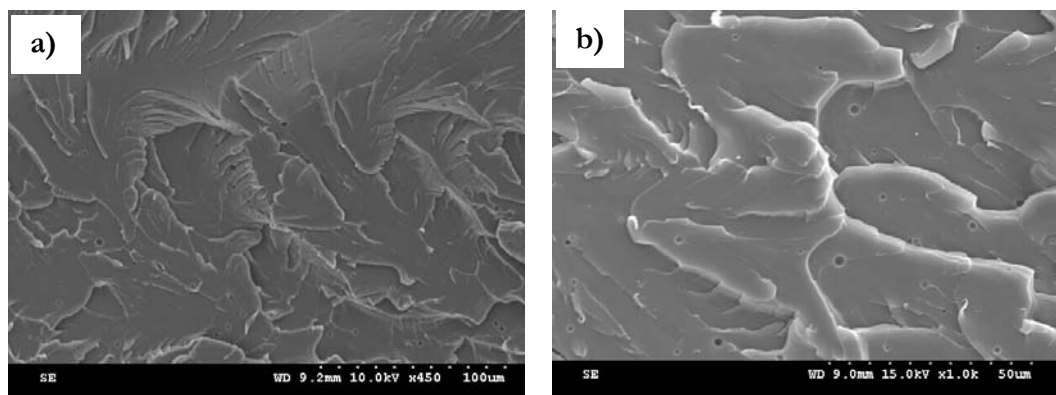


Figura 4.5. Superficie de criofractura muestra de RE pura: a) ($\times 450$); b) ($\times 1.000$);

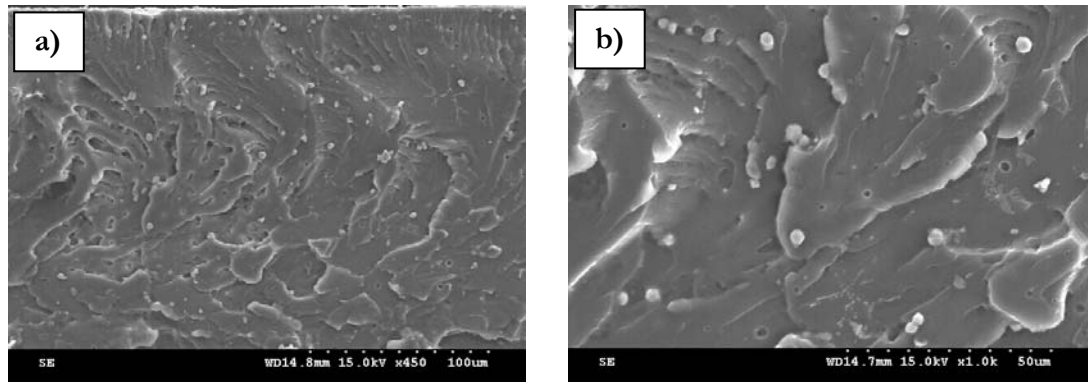


Figura 4.6. Superficie de criofractura muestra de RE+ 2,7% LI1: a) ($\times 450$); b) ($\times 1.000$)

En concreto, en la micrografía que se muestra en la figura 4.6b, obtenida a 1.000 aumentos, la presencia de LI1 en estas partículas redondeadas se pone de manifiesto con el correspondiente mapa elemental de flúor (figura 4.7), elemento presente en el anión tetrafluoroborato del LI1, pero no en la resina.

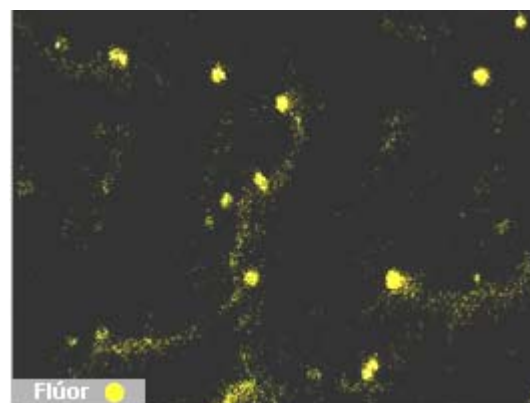


Figura 4.7. Mapa elemental de flúor

Además del mapa de flúor que confirma la presencia de LI1 en la resina modificada, se obtuvo una micrografía a 8.000 aumentos de una de estas partículas realizándose el correspondiente microanálisis (EDS) en un punto de la misma y en otro fuera de ella (figura 4.8).

Los espectros obtenidos confirman la presencia de flúor en la partícula (figura 4.8b) y la ausencia del mencionado pico en la matriz (figura 4.8a).

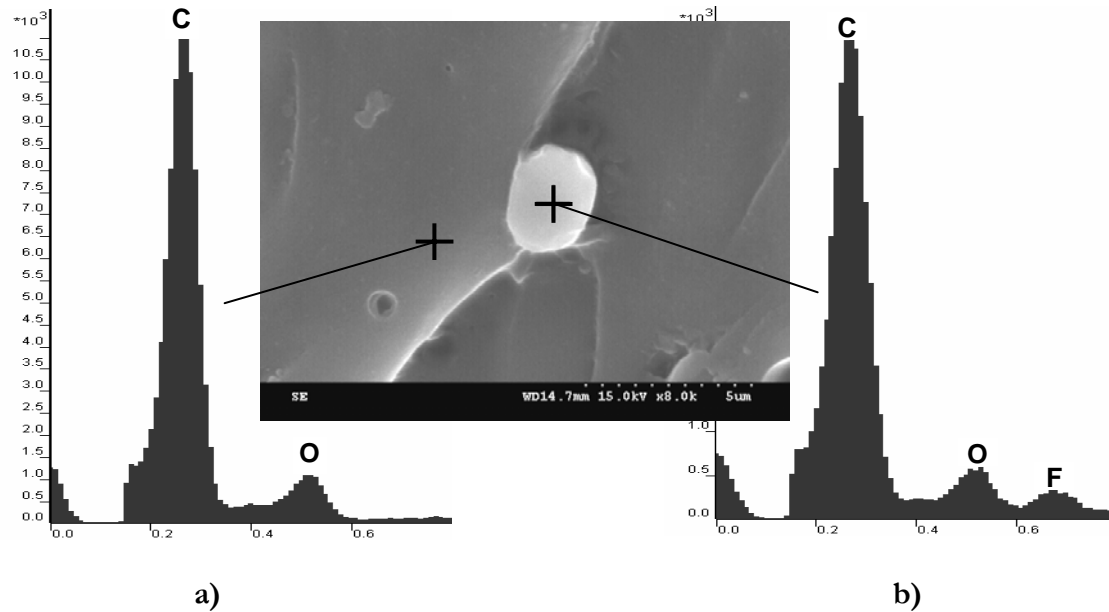


Figura 4.8. Micrografía de una partícula de LI1 en RE+2,7%LI1: a) Microanálisis de la matriz; b) Microanálisis partícula.

4.1.3. Propiedades mecánicas de las nuevas dispersiones

4.1.3.1. Dureza

En la tabla 4.1 se muestran los valores de dureza correspondientes a las muestras de RE y modificadas con distintos contenidos de LI1 (obtenidas según se describe en 3.3.1.1.1). Como se puede observar, los valores de dureza correspondientes a las dispersiones son ligeramente más bajos que el correspondiente a la resina pura y prácticamente no cambian con el incremento en el contenido de LI.

Tabla 4.1. Resultados de dureza obtenidos en las muestras de resina epoxi.

Material	Dureza (Shore D)
RE	89,0
RE + 0,5%LI1	81,2
RE + 1%LI1	82,5
RE + 2,7%LI1	81,4
RE + 3,3%LI1	81,6

4.1.3.2. Resistencia a la tracción

Para estudiar la posible influencia de la fase dispersa en las propiedades mecánicas de la resina epoxi, se prepararon sendas láminas de RE pura y modificada con un 2,7 % en peso de LI1, según el procedimiento descrito en el apartado 3.3.1.1.2.

Mecanizadas las probetas, se estabilizaron a 25 °C y 50 % HR durante 24 horas antes de la realización de los ensayos. Los ensayos se realizaron en las mismas condiciones de precarga (1 N) y velocidad (2 mm/min).

En la tabla 4.2 se recogen los valores de las propiedades a tracción correspondientes a las muestras ensayadas (indicándose entre paréntesis la desviación estándar).

Tabla 4.2. Resistencia a la tracción de RE y RE+2,7%LI1

Propiedad	RE	RE+ 2,7% LI1
Módulo de Young, MPa	1788,7 (202,1)	1819,1 (249,7)
Tensión Última, MPa	76,30 (1,40)	75,10 (3,55)
Elongación rotura, %	4,40 (0,40)	3,60 (0,25)

Como se puede apreciar en la tabla 4.2, la adición del LI1 reduce ligeramente la resistencia a la tracción de la resina epoxi, presentando la mayor diferencia en el porcentaje de alargamiento a la rotura, donde para las muestras modificadas hay una disminución de un 18 % con respecto a los valores obtenidos para la resina pura.

4.1.4. Propiedades térmicas de las nuevas dispersiones

El estudio del efecto del contenido de LI en las propiedades térmicas de la resina se realizó, en primer lugar, mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Como se puede comprobar en la tabla 4.3, las temperaturas de transición vítrea de las nuevas dispersiones (entre paréntesis la desviación estándar) son similares a la de la resina pura, siendo la dispersión con mayor contenido en LI1 (3,3 % en peso) la única que presenta una bajada significativa en su valor de T_g con respecto a la resina pura.

Tabla 4.3. Temperaturas de transición vítrea de las nuevas dispersiones de LI1 en RE (determinadas mediante DSC)

Material	T _g (°C)
RE	96,9 (0,5)
RE+0,5% LI1	94,4 (0,2)
RE +1% LI1	93,9 (0,1)
RE +2,7% LI1	96,2 (0,2)
RE +3,3% LI1	91,7 (0,3)

4.1.5. Propiedades dinámico-mecánicas

En las figuras 4.9, 4.10 y 4.11, se muestran los termogramas obtenidos en los ensayos de DMA realizados en la resina epoxi pura (RE) y en la nueva dispersión con un 2,7% en peso de LI1 (RE+2,7%LI1). Los ensayos se realizaron en un intervalo de temperaturas de 20 a 120°C, con

una velocidad de calentamiento de 3°C/min, una frecuencia de 1Hz utilizándose el modo de deformación de viga empotrada simple (*single cantilever*). (Ver apartado 3.3.2.1.3).

En la tabla 4.4 se recogen los valores de las propiedades dinámico-mecánicas.

Tabla 4.4. Propiedades dinámico-mecánicas de RE y RE + 2,7% LI1

	Módulo de almacenamiento (E') (MPa)	Módulo de pérdida (E'') (MPa)	Tan δ (E''/E')
RE	1385	329	0,991
RE+2,7%LI1	1377	342	1,002

En la figura 4.9 se puede observar cómo evoluciona el módulo de almacenamiento (E') en ambos materiales en función de la temperatura. En ambos casos se aprecia cómo E' decrece drásticamente en tres ordenes de magnitud, desde la zona vítrea del material, a 45°C, a la zona elastomérica a 90° C. Estos cambios de E' son comunes en los materiales poliméricos ya que el aumento de la movilidad de las cadenas proporciona una mayor capacidad de deformación elástica. La principal diferencia estriba en que este cambio de módulo de almacenamiento en el caso de la resina modificada con líquido iónico tiene lugar a una temperatura de 60,06°C y en la resina pura a 66,17°C.

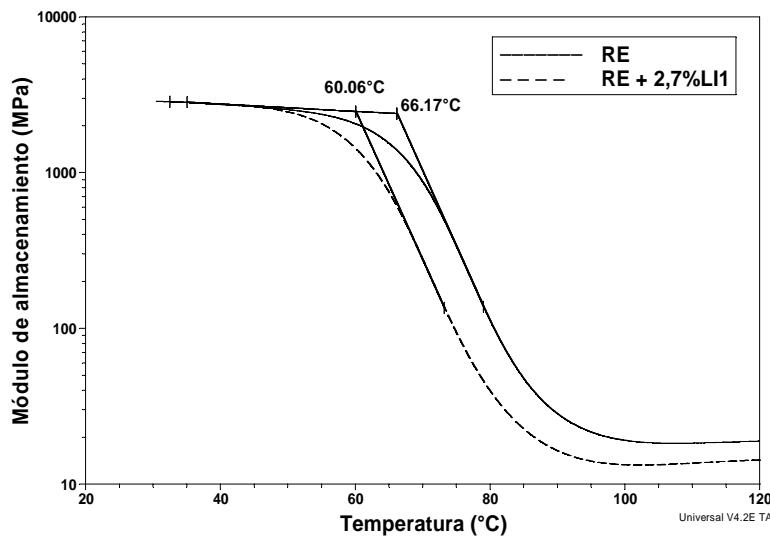


Figura 4.9. Módulo de almacenamiento en RE y RE + 2,7% LI1

En la figura 4.10 se presentan los resultados obtenidos para el módulo de pérdida (E''). Este módulo refleja la capacidad del material para convertir energía mecánica en calor por fricción interna, cuando es sometido a algún tipo de tensión mecánica.

Se observa cómo el valor máximo alcanzado por el material modificado con el líquido iónico aparece a una temperatura de 63,61°C mientras que para la resina pura está situado en 69,86°C.

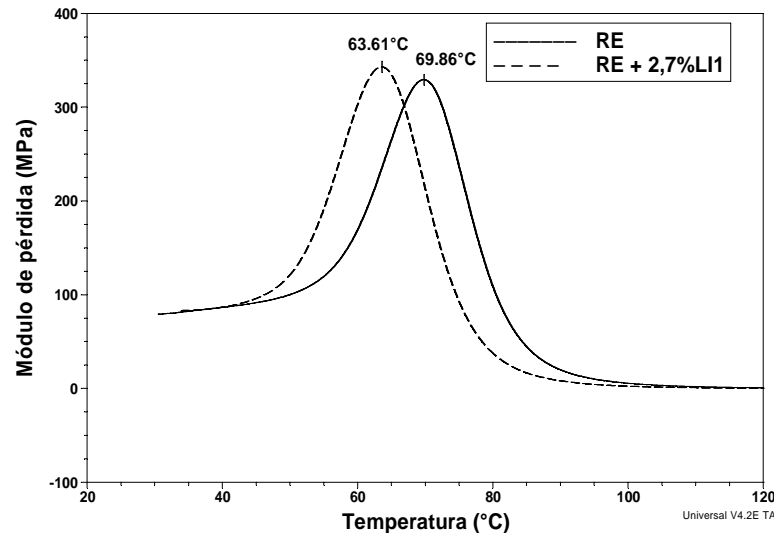


Figura 4.10. Módulo de pérdida en RE y RE + 2,7% LI.

Finalmente, la figura 4.11 muestra los valores de la tangente de pérdida ($\tan \delta$), poniendo de relieve la capacidad de estos materiales para disipar energía mecánica en función de la temperatura. Estos valores se obtienen, tal y como se presentó en el apartado 3.3.2.1.3, como la relación entre E'' y E' . En este caso se observa el desplazamiento del máximo de la curva a temperaturas más bajas (76,66°C) por influencia del líquido iónico con respecto a la resina pura (82,04°C).

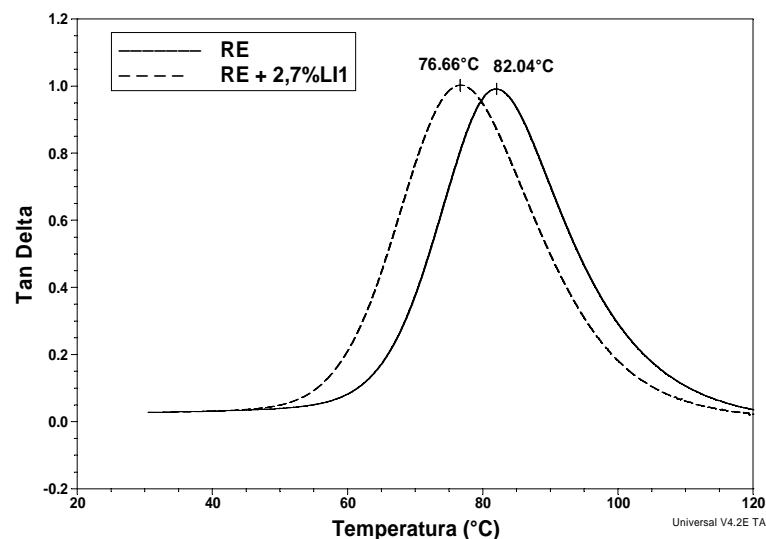


Figura 4.11. $\tan \delta$ en RE y RE + 2,7% LI.

El efecto plastificante que ejerce el líquido iónico es claro si se comparan cada una de las curvas obtenidas en los ensayos de DMA así como los resultados obtenidos para la T_g mediante la técnica de DSC (tabla 4.3). La presencia de este aditivo aumenta la movilidad de las cadenas y por tanto disminuye la temperatura de transición vítrea, ya sea calculada como el inicio de la transición en el caso del módulo de almacenamiento o el máximo del pico en el módulo de pérdida o en la tangente de δ .

Es necesario destacar las amplias diferencias entre los valores de temperatura de transición vítrea obtenidos por DSC (tabla 4.3) y a partir de cada una de las propiedades dinámico-mecánicas. Se ha realizado un estudio comparativo de la T_g en diversos polímeros utilizando ambas técnicas [167], y se ha encontrado que la T_g obtenida en el DSC mediante el método del punto medio, se asemeja más a la T_g obtenida con el pico del máximo en el módulo de pérdida (E'').

Por su parte, la norma ASTM D4065-01 [168] en el punto 13.1.10.3, indica claramente que la obtención de las temperaturas de las transiciones se realizará utilizando los picos del módulo de pérdida (E'').

En cualquier caso, siempre hay que indicar qué método se utilizó para el cálculo, así como las condiciones de ensayo, ya que una variación en la frecuencia o en la velocidad de calentamiento pueden influir en los resultados finales.

4.1.6. Propiedades tribológicas de las nuevas dispersiones de LI en resina epoxi

4.1.6.1. Coeficientes de fricción estático y dinámico en ausencia de desgaste

La determinación de los coeficientes de fricción estático y dinámico en ausencia de desgaste se ha realizado de acuerdo con la norma ASTM D1894 [159] cuyo procedimiento operativo se ha descrito en el apartado 3.3.3.2.

El hecho de elegir acero inoxidable se debe a que en la mayoría de sistemas mecánicos el contacto de polímeros durante el deslizamiento tiene lugar contra aceros. En el caso del acero inoxidable, ésta es la combinación preferida a causa de la incompatibilidad de los materiales y las buenas características de transferencia de calor de los materiales metálicos. En algunos casos también se da el contacto entre dos polímeros, y de ahí que se haya estudiado el contacto polímero-teflón (PTFE).

A partir de los valores máximos y promedio de fuerza obtenidos en los registros, se determinaron los correspondientes coeficientes de fricción estático y dinámico.

Los resultados comparativos que se muestran en las gráficas de las figuras 4.12 y 4.13, ponen de manifiesto cómo la presencia del LI1 en la RE reduce los coeficientes de fricción estático y dinámico, tanto en deslizamiento contra acero inoxidable (figura 4.12) como contra teflón (figura 4.13).

Cuando el deslizamiento ocurre sobre la superficie de acero, el coeficiente de fricción estático de la resina modificada es un 33,1 % inferior al valor que presenta la resina pura. También la muestra modificada presenta una reducción considerable (15, 1%) en el coeficiente de fricción dinámico.

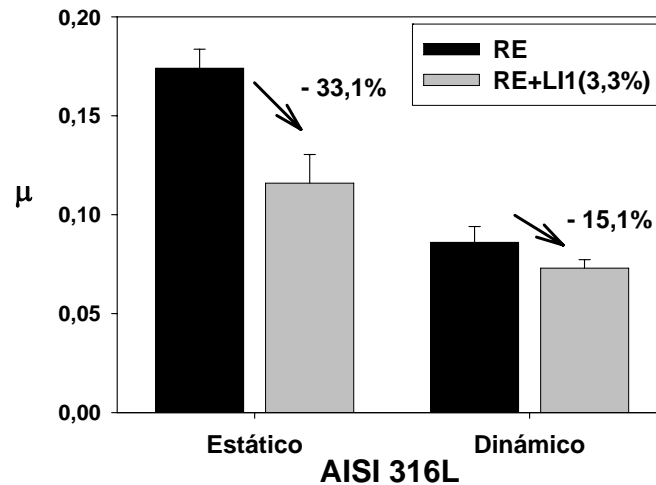


Figura 4.12. Coeficientes de fricción estático y dinámico de RE y RE +3,3% LI1 sobre acero inoxidable AISI 316L

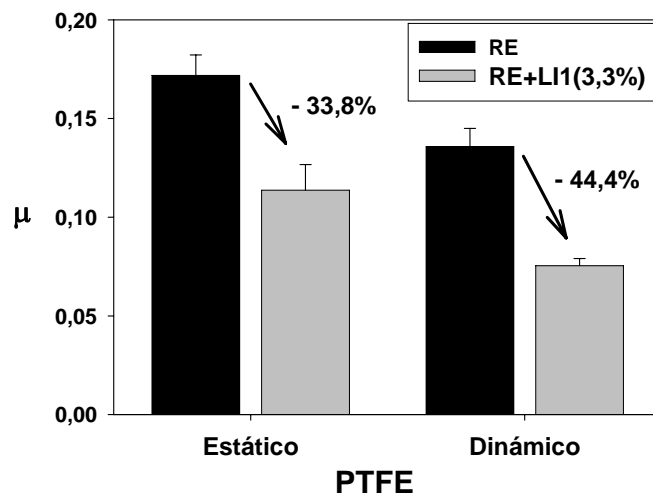


Figura 4.13. Coeficientes de fricción estático y dinámico de RE y RE +3,3% LI1 sobre PTFE.

Cuando el deslizamiento ocurre sobre teflón, hay que destacar que si bien en el coeficiente de fricción estático de la muestra modificada se produce una reducción prácticamente igual a la obtenida sobre acero, el coeficiente de fricción dinámico experimenta una reducción mucho mayor (44,4%).

Estos resultados muestran cómo la adición de líquido iónico modifica las propiedades superficiales de la resina epoxi.

Como era previsible, en ausencia de arranque de material, los coeficientes de fricción dinámicos contra acero son muy inferiores a los registrados durante los ensayos punzón sobre disco, que veremos en el siguiente apartado.

4.1.6.2. Ensayos de fricción y desgaste con lubricación externa

Comprobado el efecto lubricante interno del LI1 sobre la RE en ausencia de desgaste, a continuación se estudió el empleo del mismo LI1 como lubricante externo del par resina - acero inoxidable AISI 316L, bajo la configuración punzón sobre disco, en los que se determina tanto la fricción como el desgaste.

El tribómetro permite registrar el coeficiente de fricción en tiempo real. Los resultados de desgaste fueron determinados tal y como se describió en el apartado 3.3.3.1.2.

En la tabla 4.5 se recogen los parámetros de ensayo, así como los valores obtenidos para el coeficiente de fricción y el factor de desgaste en el contacto en seco y lubricado externamente con LI1.

Tabla 4.5. Coeficientes de fricción del par disco de RE/punzón de acero AISI 316L

Carga: 0,49 N	Velocidad: 0,10 m/s	Distancia: 500 m
	μ	k (mm ³ /N·m)
RE/AISI 316L	0,81 (0,254)	$1,20 \times 10^{-4}$ ($5,41 \times 10^{-5}$)
RE/LI1/AISI 316L	0,21 (0,027)	$8,02 \times 10^{-5}$ ($2,37 \times 10^{-5}$)

Las gráficas de la figura 4.14 muestran cómo varía el coeficiente de fricción con la distancia recorrida en los ensayos realizados en las mismas condiciones para este contacto, en seco (figura 4.14a) y en presencia del lubricante LI (figura 4.14b).

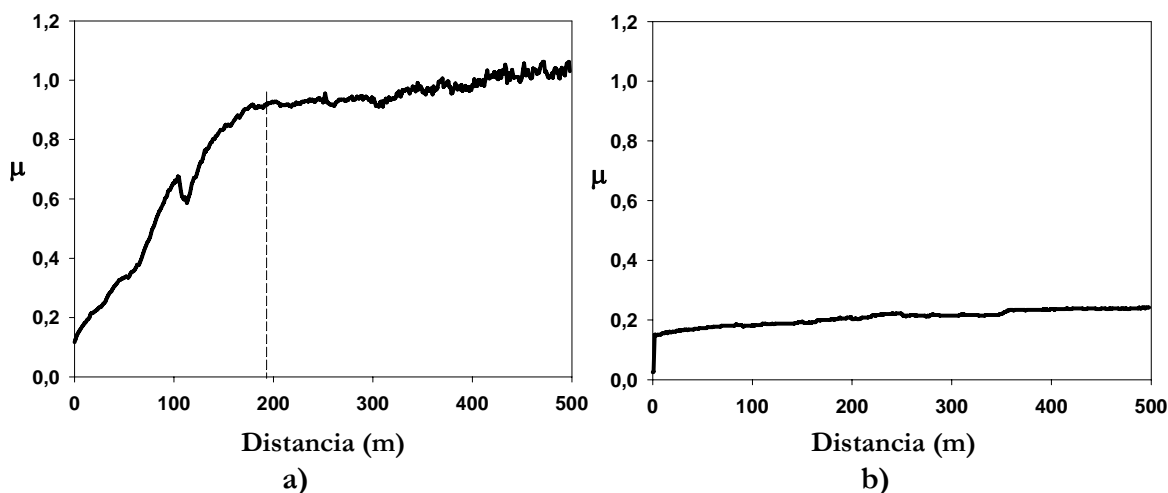


Figura 4.14. Valores del coeficiente de fricción frente a distancia recorrida en contactos RE/AISI 316L: a) Seco; b) Lubricado con LI.

Los datos obtenidos ponen de manifiesto cómo el empleo del LI1 como lubricante externo reduce el coeficiente de fricción medio de la RE en un 70%.

Como se puede comprobar en la micrografía que se muestra en la figura 4.15, el desgaste es prácticamente inexistente ya que apenas existe huella, observándose sólo una ligera deformación superficial en la zona de contacto.

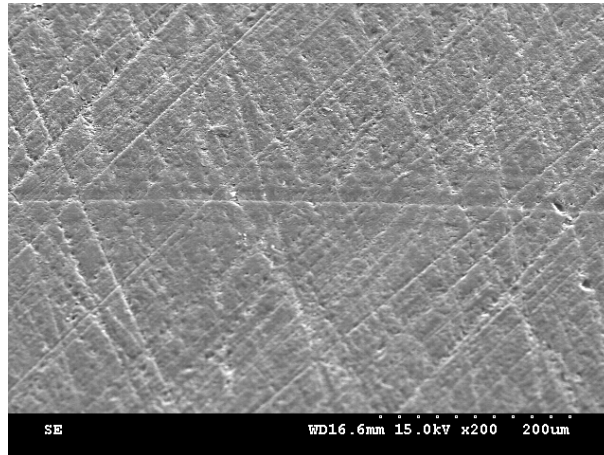
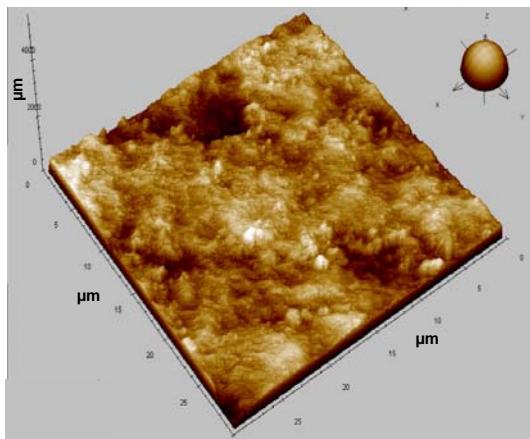
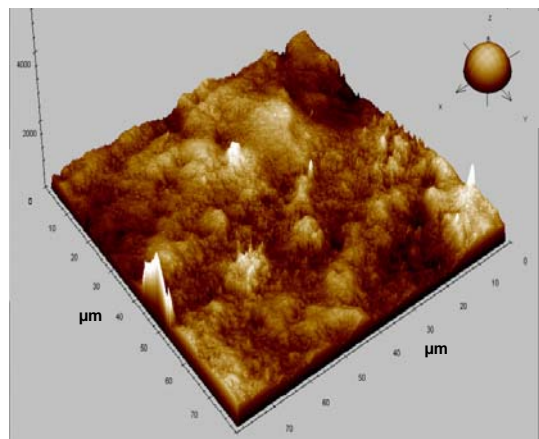


Figura 4.15. Micrografía SEM de la superficie del disco de RE después del ensayo de lubricación externa RE/LI1/AISI 316L.

Esta ausencia de huella, se ha podido constatar con la ayuda del microscopio de fuerza atómica (AFM), ya que apenas existen diferencias en las imágenes de la topografía superficial obtenidas en la huella (figura 4.16b) y fuera de ella (figura 4.16a).



a)



b)

Figura 4.16. Perfiles AFM de la superficie: a) Fuera de la huella de desgaste; b) Dentro de la huella de desgaste.

4.1.6.3. Ensayos de fricción y desgaste en seco

4.1.6.3.1. Efecto de la concentración de LI1 sobre las propiedades tribológicas de las nuevas dispersiones de resina epoxi

En los ensayos en seco se han empleado punzones de acero inoxidable AISI 316L deslizando sobre discos de RE pura y modificada con distintos contenidos de líquido iónico (figura 4.17) para estudiar conjuntamente la fricción y el desgaste.

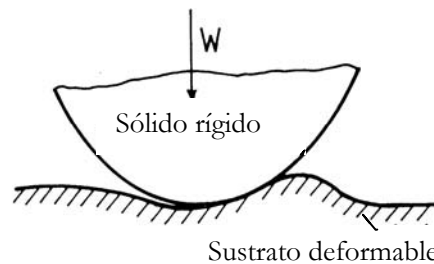


Figura 4.17. Configuración del contacto.

Para estudiar el efecto de la concentración del LI1 sobre las propiedades tribológicas de estas nuevas dispersiones, se realizaron ensayos de fricción y desgaste en seco de las muestras de RE pura y de las nuevas dispersiones con 0,5; 1; 2,7 y 3,3% en peso de LI1 (obtenidas según se describe en el apartado 3.3.1.1.1), contra punzones de acero AISI 316L.

En la tabla 4.6 se recogen los parámetros de ensayo, así como los valores de coeficiente de fricción y factor de desgaste obtenidos.

Tabla 4.6. Coeficientes de fricción y desgaste de RE y RE + LI1 en función del contenido de LI1.

Carga: 0,98 N		Velocidad: 0,10 m/s		Distancia: 500 m	
% LI1	0	0,5	1	2,7	3,3
μ	0,73 (0,057)	0,53 (0,112)	0,46 (0,082)	0,31 (0,025)	0,29 (0,056)
k (mm ³ /N·m)	1,52 x 10 ⁻⁴ (3,81 x 10 ⁻⁵)	1,66 x 10 ⁻⁴ (2,68 x 10 ⁻⁵)	2,49 x 10 ⁻⁵ (5,72 x 10 ⁻⁶)	2,59 x 10 ⁻⁷ (2,12 x 10 ⁻⁸)	4,90 x 10 ⁻⁶ (5,65 x 10 ⁻⁷)

Conforme aumenta el porcentaje en peso del LI1 en la RE se aprecia una disminución tanto en el coeficiente de fricción como en el factor de desgaste.

En la figura 4.18 se representan los valores de fricción en función del porcentaje de LI. Dichos datos se ajustan a una curva exponencial según la ecuación que se indica en la figura 4.18, con un coeficiente de regresión de 0,996.

La máxima reducción del coeficiente de fricción con respecto a la resina pura, de un 60% se alcanza para la concentración más alta de líquido iónico añadido.

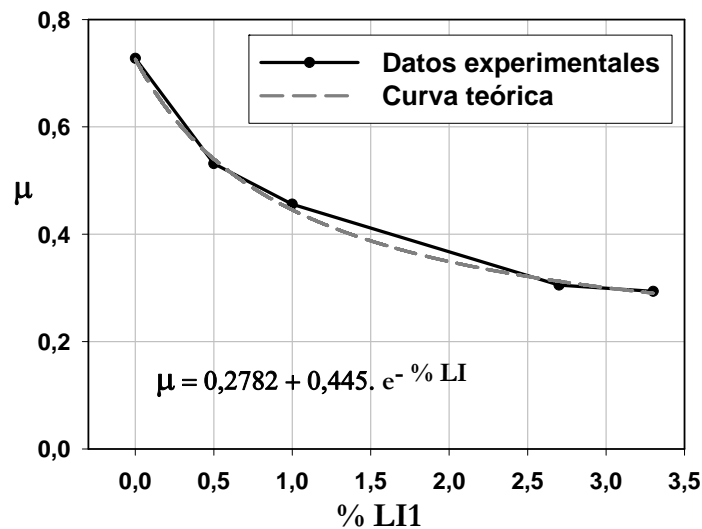


Figura 4.18. Coeficientes de fricción de RE y (RE+LI1)/ AISI 316L en función del contenido de LI1 en la matriz epoxi.

En la gráfica de la figura 4.19, se representa la variación de los coeficientes de fricción con la distancia recorrida, obtenidos de los ensayos realizados en seco sobre probetas de RE pura y de RE+3,3%LI1 frente a punzón de acero inoxidable AISI 316L, en las mismas condiciones.

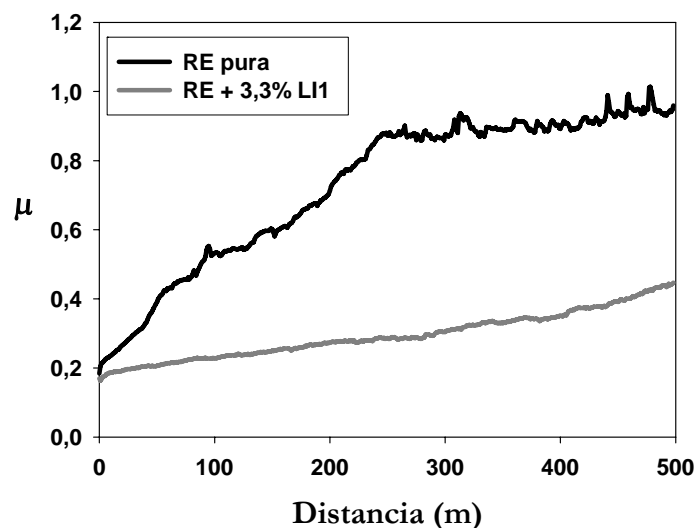


Figura 4.19. Valores de coeficientes de fricción frente a distancia recorrida en muestras de RE y RE+3,3% LI1 contra punzón AISI 316L.

Puede apreciarse cómo la curva de fricción de la RE pura presenta una pendiente inicial creciente con la distancia hasta unos 240 m, para mantenerse aproximadamente constante hasta el final del ensayo. En contraste, el incremento de fricción con la distancia para RE+LI es muy suave a lo largo de todo el ensayo.

Para analizar el efecto de la concentración de LI1 sobre los valores de desgaste se midieron las correspondientes huellas de desgaste con la ayuda de la microscopía óptica y electrónica de barrido.

En la gráfica de la figura 4.20, se representan los valores del factor de desgaste obtenidos para la muestra de resina pura y para las nuevas dispersiones preparadas.

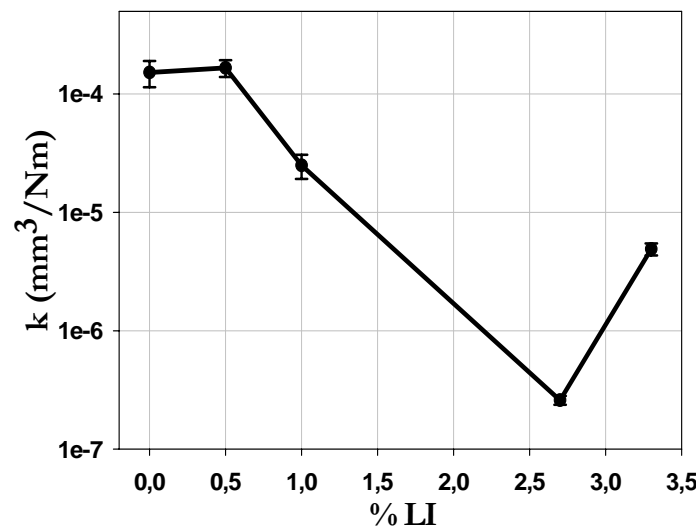


Figura 4.20. Valores del factor de desgaste de RE y (RE+LI1)/AISI 316L en función del contenido de LI1 en la matriz epoxi.

Se puede comprobar la existencia de una concentración óptima de LI1, del 2,7%, para la que el valor del factor de desgaste es unos tres órdenes de magnitud menor que el valor del factor de desgaste correspondiente a la RE.

En las imágenes de la figura 4.21, obtenidas de las huellas de desgaste mediante microscopía electrónica de barrido, se puede observar para la RE (figura 4.21a) la existencia de grietas en el interior de la huella, que podrían deberse a un mecanismo de desgaste por fatiga [169], mientras que en la resina modificada con el 3,3% de LI1 (figura 4.21c) la huella de desgaste queda cubierta de una capa deformada plásticamente. En la probeta modificada con 2,7% (figura 4.21b) apenas existe huella, siendo los valores de desgaste similares a los obtenidos en los ensayos de lubricación externa que se discutieron en el apartado anterior.

Resulta importante en este punto señalar que, aunque la carga empleada (0,49 N) en los ensayos con lubricación externa ha sido la mitad de la utilizada en los ensayos en seco (0,98 N), la resina pura presenta un coeficiente de fricción medio más alto (0,81) bajo la carga normal más baja. Sin embargo, el coeficiente de fricción en presencia de LI1 como lubricante externo (0,21) es del mismo orden que el obtenido para la resina modificada con el 3,3% de LI1.

Además, tanto en seco, como con lubricación, la resina pura presenta valores de fricción iniciales bajos, que se incrementan rápidamente con la distancia recorrida hasta aproximadamente 200 m, para mantenerse en valores de fricción altos hasta el final del ensayo (ver figuras 4.14a y 4.19).

La presencia de LI1, sea como aditivo (figura 4.19) o como lubricante externo (figura 4.14b) da lugar a coeficientes de fricción que se mantienen en valores próximos al inicial durante todo el ensayo.

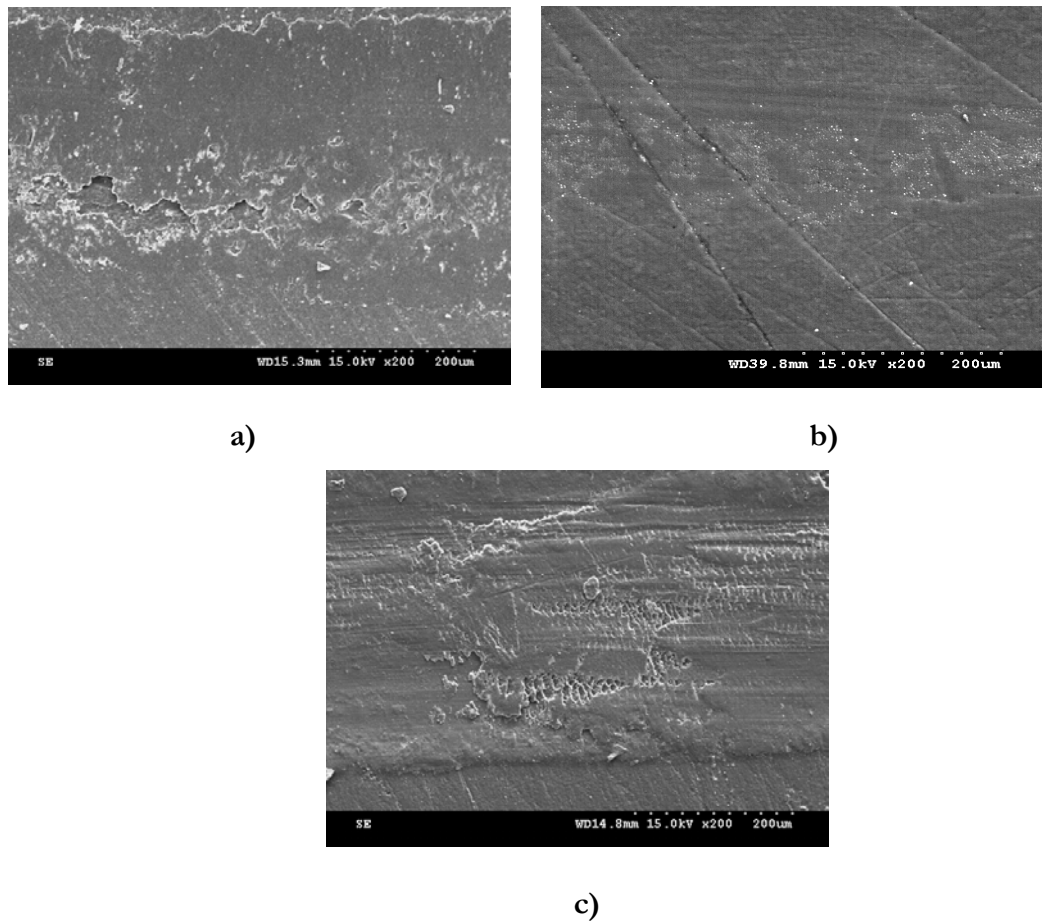


Figura 4.21. Mecanismos de desgaste: a) RE; b) RE+2,7%LI1; c) RE+3,3%LI1

4.2. Poliestireno

4.2.1. Criofractura

Para estudiar la distribución del LI en la matriz de PS, se prepararon láminas delgadas de muestras de PS puro y modificado con un 1% en peso de LI1 (PS+1% LI1) (obtenidas según se describe en el apartado 3.3.1.2.1), a fin de realizar su caracterización por microscopía electrónica.

Se obtuvieron las micrografías de las superficies de criofractura correspondientes a las láminas de PS puro (figura 4.22a y 4.22b) y modificado con LI1 (figura 4.22c y 4.22d). En el caso del material modificado con el aditivo se puede observar la presencia de microcavidades en la región por donde rompe el material.

En este caso, para concentraciones de LI1 entre el 1 y el 3%, no ha podido determinarse la presencia y distribución de los elementos ligeros como boro y flúor dispersos en la matriz polimérica mediante análisis EDS.

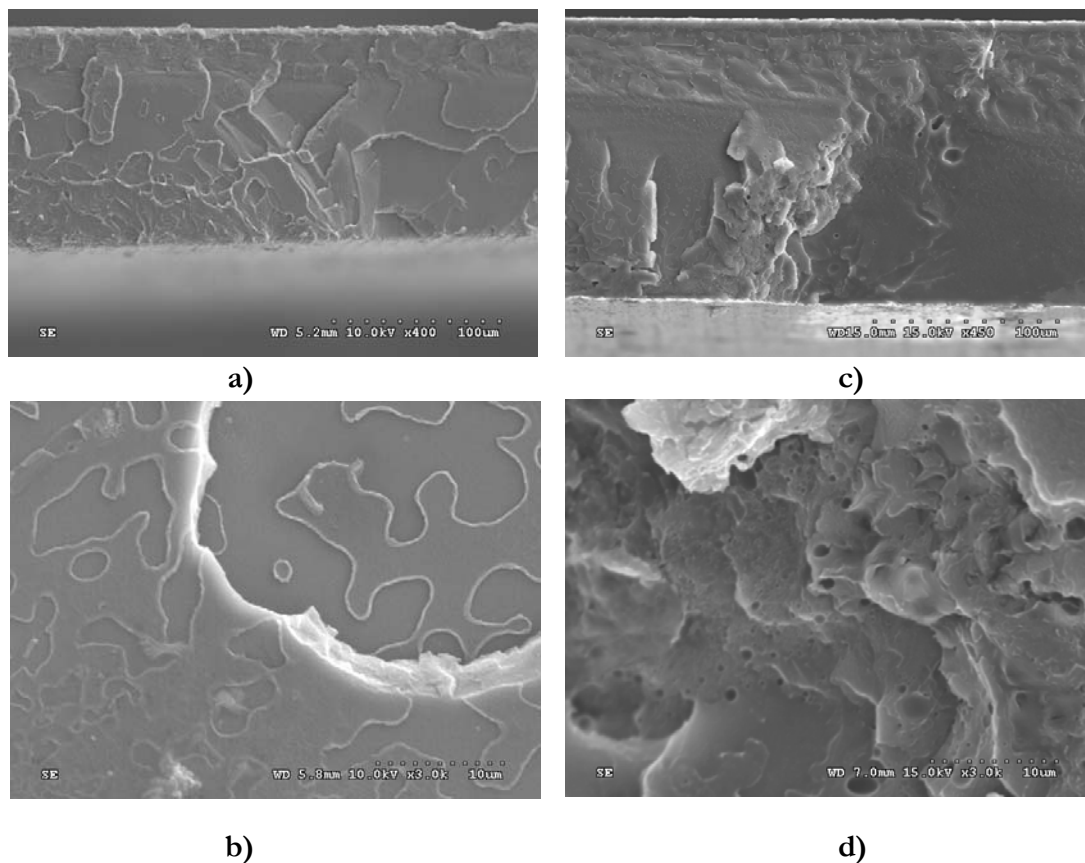


Figura 4.22. Micrografías SEM superficies de criofractura de muestras de PS puro (a y b) y PS+1% LI1 (c y d).

Por esta razón y para estudiar la distribución del LI1 en la matriz de PS, se preparó una dispersión de PS + 10% LI1 (apartado 3.3.1.2.2). El mapa elemental realizado en la superficie de criofractura con alta magnificación (figura 4.23) muestra la presencia de flúor.

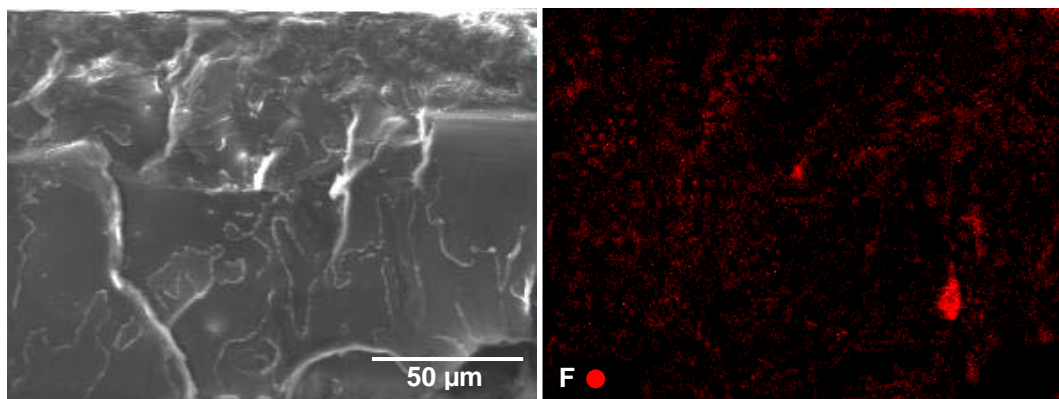


Figura 4.23. Superficie de criofractura y mapa elemental de flúor en PS+10% LI1.

Sin embargo, en la observación a bajos aumentos de la sección transversal del disco de esta dispersión PS+10%LI1 (figura 4.24) queda de manifiesto que el material es una mezcla heterogénea, con zonas que aparecen en gris más oscuro, que contienen los elementos presentes en LI1, como se aprecia en el espectro EDS de la figura 4.24.

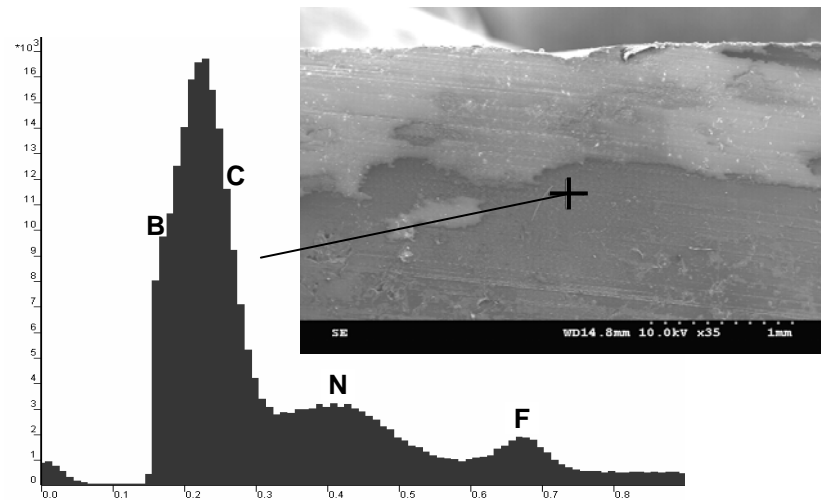


Figura 4.24. Micrografía SEM de una sección transversal de PS+10 % LI1 y espectro EDS de la región gris oscura marcada.

El análisis en línea de flúor de la figura 4.25 confirma la falta de homogeneidad de la mezcla, con regiones donde se acumula el líquido iónico y otras que están prácticamente libres de él, como pone de manifiesto el perfil de concentración de flúor a lo largo de la sección transversal.

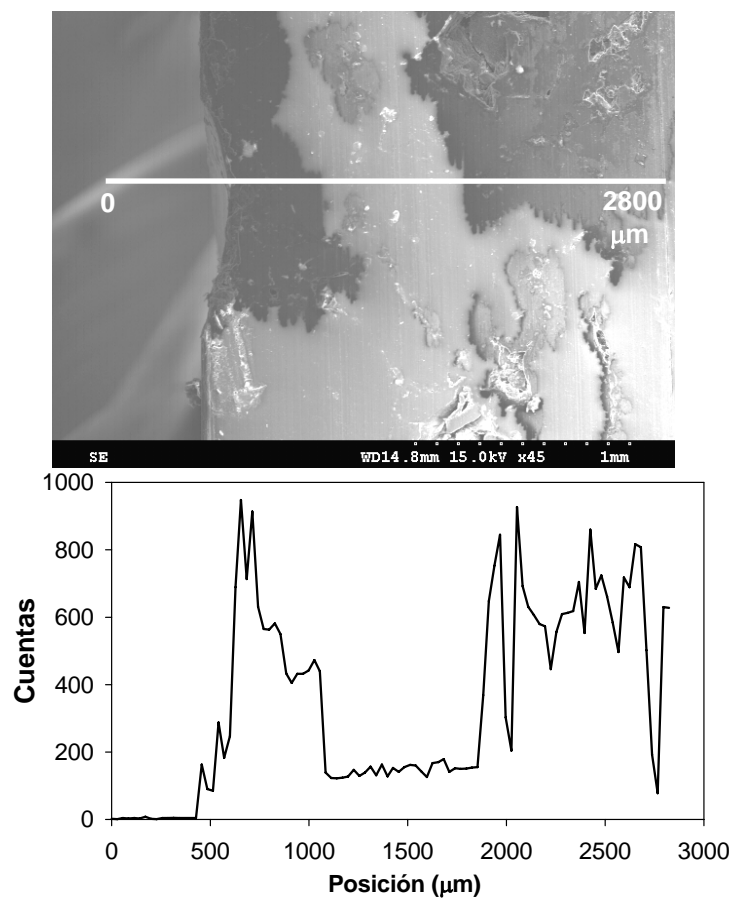


Figura 4.25. Contenido de flúor obtenido mediante análisis EDS en línea de una sección transversal de PS+10% LI1.

Dada su heterogeneidad, este material no produjo resultados consistentes en su estudio tribológico.

4.2.2. Durezas de las nuevas dispersiones de poliestireno

En la tabla 4.7 se muestran los valores de dureza correspondientes a las muestras de PS puro y modificado con distintos contenidos de LI1.

Como se puede observar, los valores correspondientes a las dispersiones con 1,35 ó 3% de LI1 son ligeramente más altos que el correspondiente a la muestra de PS puro. Sólo se observa un descenso de dureza significativo para la muestra modificada con un 10% en peso de LI1.

Tabla 4.7. Resultados de dureza obtenidos en las muestras de PS.

Material	Durezas (Shore D)
PS	85,34
PS + 1% LI1	85,08
PS + 1,35% LI1	86,44
PS + 3% LI1	86,46
PS + 10% LI1	82,52

4.2.3. Efecto del contenido de líquido iónico en las propiedades térmicas de poliestireno

En contraste con el efecto plastificante descrito en la bibliografía [103,104] para algunos líquidos iónicos derivados de imidazolio en ciertos termoplásticos, los resultados obtenidos del estudio mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) de las muestras de PS puro y conteniendo 1; 1,35; 3 y 10 % en peso de LI1 (tabla 4.8), ponen de manifiesto que las temperaturas de transición vítrea de las nuevas dispersiones de PS+LI1 son similares o ligeramente mayores que la T_g de PS puro.

Tabla 4.8. Valores de T_g de las nuevas dispersiones de LI1 en PS.

Material	T _g (°C)
PS	101,54 (0,45)
PS + 1% LI1	102,63 (0,23)
PS + 1,35% LI1	104,29 (0,11)
PS + 3% LI1	105,74 (0,16)
PS + 10% LI1	103,34 (0,20)
PS sumergido durante 100h. en LI1	104,70 (0,36)

Para estudiar la estabilidad térmica del PS en contacto con el líquido iónico utilizado en la preparación de las nuevas dispersiones, se realizaron ensayos de inmersión en LI1 de muestras

de PS puro. Tal y como se refleja en la tabla, después de 100 horas, la temperatura de transición vítrea del PS sufre un incremento desde 101,54 a 104,70 °C.

4.2.4. Propiedades tribológicas de las nuevas dispersiones de poliestireno

4.2.4.1. Coeficientes de fricción estático y dinámico en ausencia de desgaste

Siguiendo lo establecido en la norma ASTM D1894 [159] se han realizado medidas de fricción estática y dinámica del poliestireno puro (PS) y de la nueva dispersión (PS+3% LI1) deslizando contra superficies de acero AISI 316L ó politetrafluoroetileno (PTFE, teflón) en ausencia de desgaste. Los resultados comparativos se muestran en las figuras 4.26 y 4.27, respectivamente.

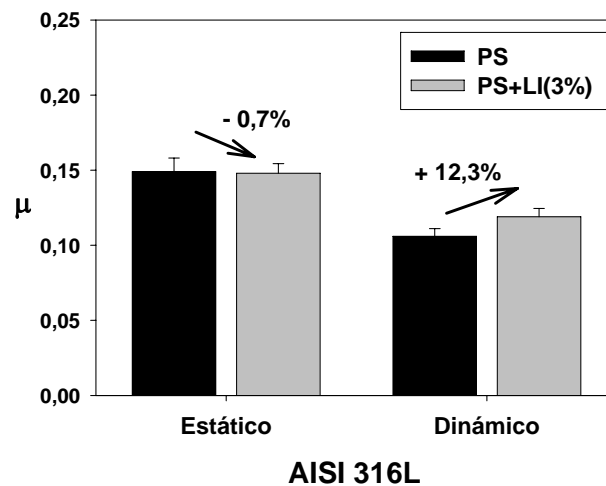


Figura 4.26. Variación de los coeficientes de fricción estático y dinámico al deslizar PS y PS + 3% LI1 sobre acero inoxidable AISI 316L

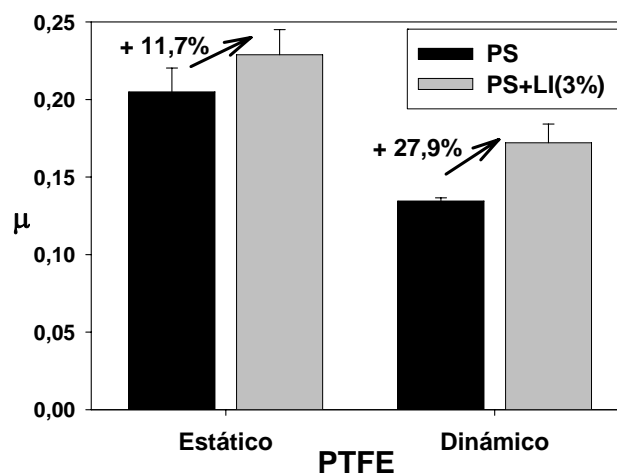


Figura 4.27. Variación de los coeficientes de fricción estático y dinámico al deslizar PS y PS + 3% LI1 sobre teflón

En este caso, el aditivo no reduce la fricción en ausencia de desgaste sino que la incrementa ligeramente, en especial contra PTFE. Esto podría atribuirse a una mayor adherencia entre las asperezas superficiales en presencia del líquido iónico.

4.2.4.2. Ensayos punzón sobre disco con lubricación externa

4.2.4.2.1. Ensayos de fricción en contactos PS/LI1/AISI 52100

Para intentar disminuir el coeficiente de fricción del par PS puro/acero AISI 52100 se utilizaron los líquidos iónicos puros como lubricantes externos.

En primer lugar se ensayó el LI1. En la gráfica que se muestra en la figura 4.28 se puede observar cómo el coeficiente de fricción se mantiene bajo y constante a lo largo de 398 m. En ese instante se produce un brusco incremento de fricción desde 0,12 hasta 0,57, incremento que es puntual, dado que a partir de los 400 metros se recuperan los valores de baja fricción, que se mantienen hasta el final del ensayo.

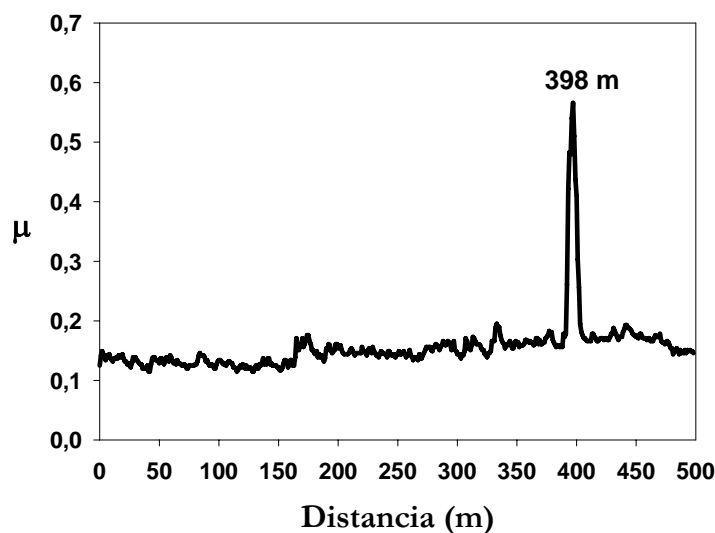


Figura 4.28. Variación del coeficiente de fricción con la distancia de deslizamiento para el contacto PS/acero 52100 lubricado con LI1.

Este brusco incremento, equivalente a una transición de desgaste con lubricación a desgaste en seco, se debe a la formación de partículas de tribocorrosión. En efecto, en el transcurso del ensayo se forman partículas de tribocorrosión, por ataque del LI1 al punzón de acero, en la interfase polímero/LI/acero (ver figura 4.29a). Cuando estas partículas son expulsadas de la zona de contacto vuelve a disminuir el coeficiente de fricción y se mantiene hasta el final del ensayo (figura 4.29b).

La morfología arborescente o de dendritas formadas por pequeñas agujas que muestran estas partículas, puede observarse en las micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) a 1.000 (figura 4.30a) y 7.000 aumentos (figura 4.30b), respectivamente.

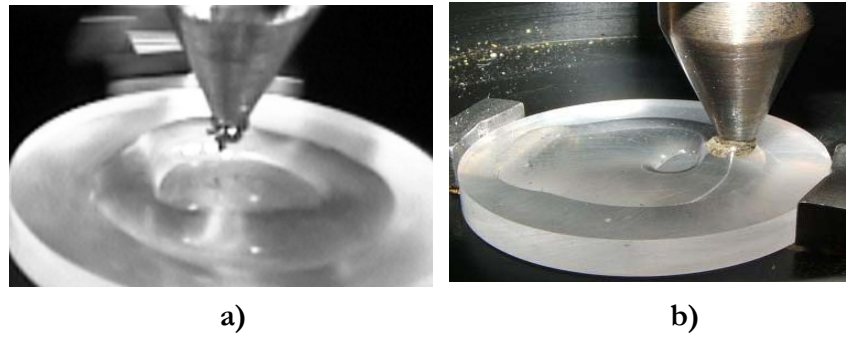


Figura 4.29. Imágenes del ensayo de PS contra acero AISI 52100 lubricado con LI1: a) Después de 398 m; b) Al final del ensayo, después de 500 m.

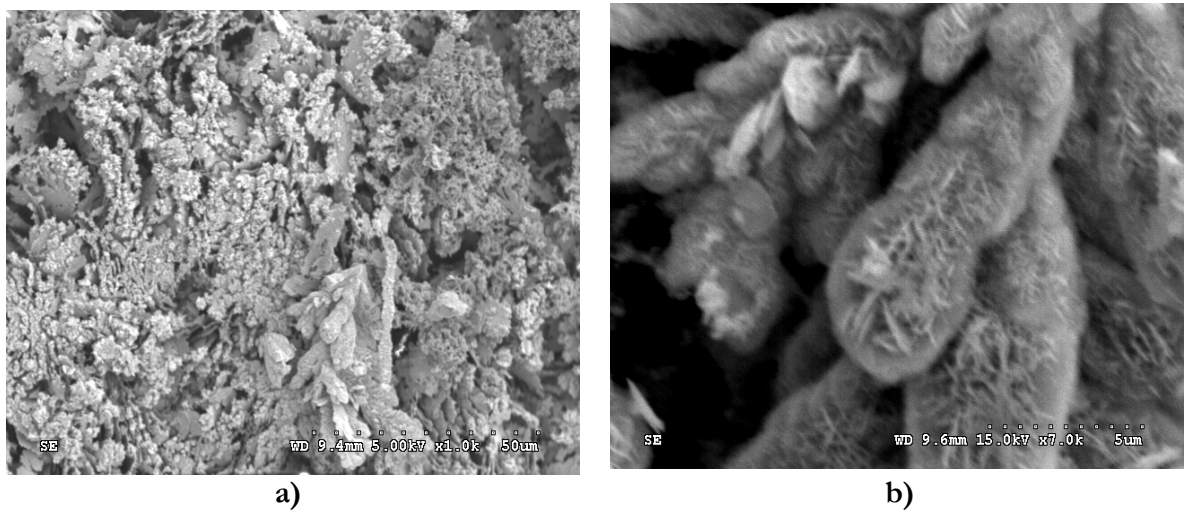


Figura 4.30. Micrografías SEM de las partículas de tribocorrosión LI1-AISI 52100: a) $\times 1.000$; b) $\times 7.000$.

Las energías de ligadura encontradas mediante análisis por espectroscopía de fotoelectrones (XPS) a 710,6 eV (Fe 2p_{3/2}) y 684,7 eV (F 1s) (figura 4.31) llevan a la conclusión de que las partículas están formadas fundamentalmente por fluoruro de hierro [170].

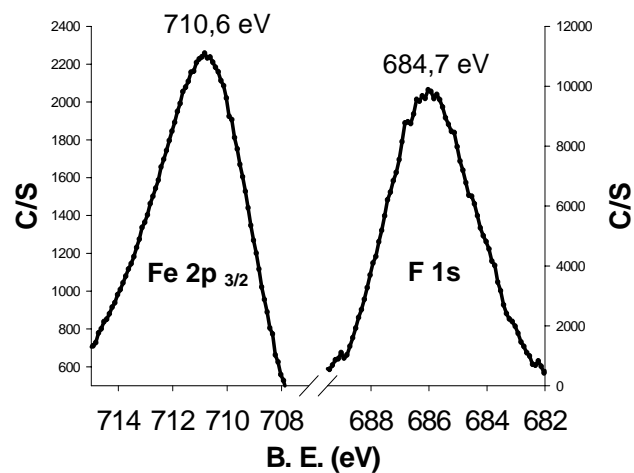


Figura 4.31. Espectro XPS de las partículas de tribocorrosión.

Estos resultados confirman la reacción entre el acero AISI 52100 y el lubricante (LI1), el cual contiene un anión reactivo (BF_4^-) y permiten aclarar parte de la compleja triboquímica que tiene lugar en la interfase LI-metal descrita muy recientemente en lubricación de contactos metal-metal [58-65,73,74].

En la figura 4.32 se muestra la micrografía de la huella de desgaste producida en la realización del ensayo. Como se puede apreciar, el daño superficial es mínimo, ya que la mayoría de las marcas de pulido que aparecen fuera de la huella, se mantienen también dentro de la misma.

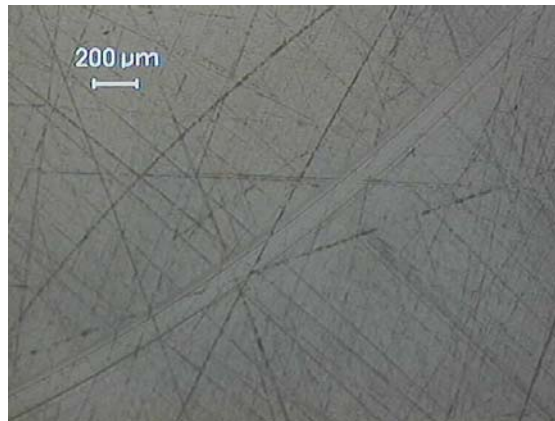


Figura 4.32. Huella de desgaste en PS después del ensayo contra acero AISI 52100 lubricado con LI1.

4.2.4.2.2. Ensayos de fricción en contactos PS/LI1/ AISI 316L

Para evitar el ataque triboquímico producido por el LI1 sobre el punzón de acero AISI 52100, se utilizaron punzones de acero inoxidable AISI 316L.

Como se recoge en la tabla 4.9, se usaron seis líquidos iónicos con diferentes longitudes de la cadena alquímica o diferentes aniones, como lubricantes puros del contacto PS/AISI 316L. En dicha tabla se indican los valores medios de los coeficientes de fricción obtenidos, con sus desviaciones estándar entre paréntesis, para cada uno de los líquidos iónicos utilizados.

Tabla 4.9. Coeficiente de fricción de PS/LIs/ Acero AISI 316L

Carga: 0,49 N		Velocidad: 0,10 m/s		Distancia: 500 m
LI	R ₁	R ₂	X ⁻	μ
LI1	CH ₃	C ₂ H ₅	BF ₄ ⁻	0,10 (0,007)
LI2		C ₆ H ₁₃		0,09 (0,012)
LI3		C ₈ H ₁₇		0,09 (0,003)
LI4		C ₆ H ₁₃	PF ₆ ⁻	0,12 (0,006)
LI5		C ₂ H ₅	(CF ₃ SO ₃) ⁻	0,10 (0,005)
LI6		C ₂ H ₅	(4-CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₃) ⁻	0,10 (0,008)

En la figura 4.33 se representan los valores de los coeficientes de fricción obtenidos en tiempo real de los ensayos realizados para el contacto PS/AISI 316L en presencia de los seis líquidos iónicos utilizados como lubricantes externos.

En este caso no se observan reacciones triboquímicas y, como consecuencia, no tienen lugar incrementos de fricción a lo largo de los ensayos, sino que se mantienen alrededor de 0,10. Es interesante constatar cómo los valores de fricción para el par PS/acero AISI 316L son prácticamente independientes del líquido iónico utilizado, de la longitud de cadena de los sustituyentes en el catión y de la composición del anión.

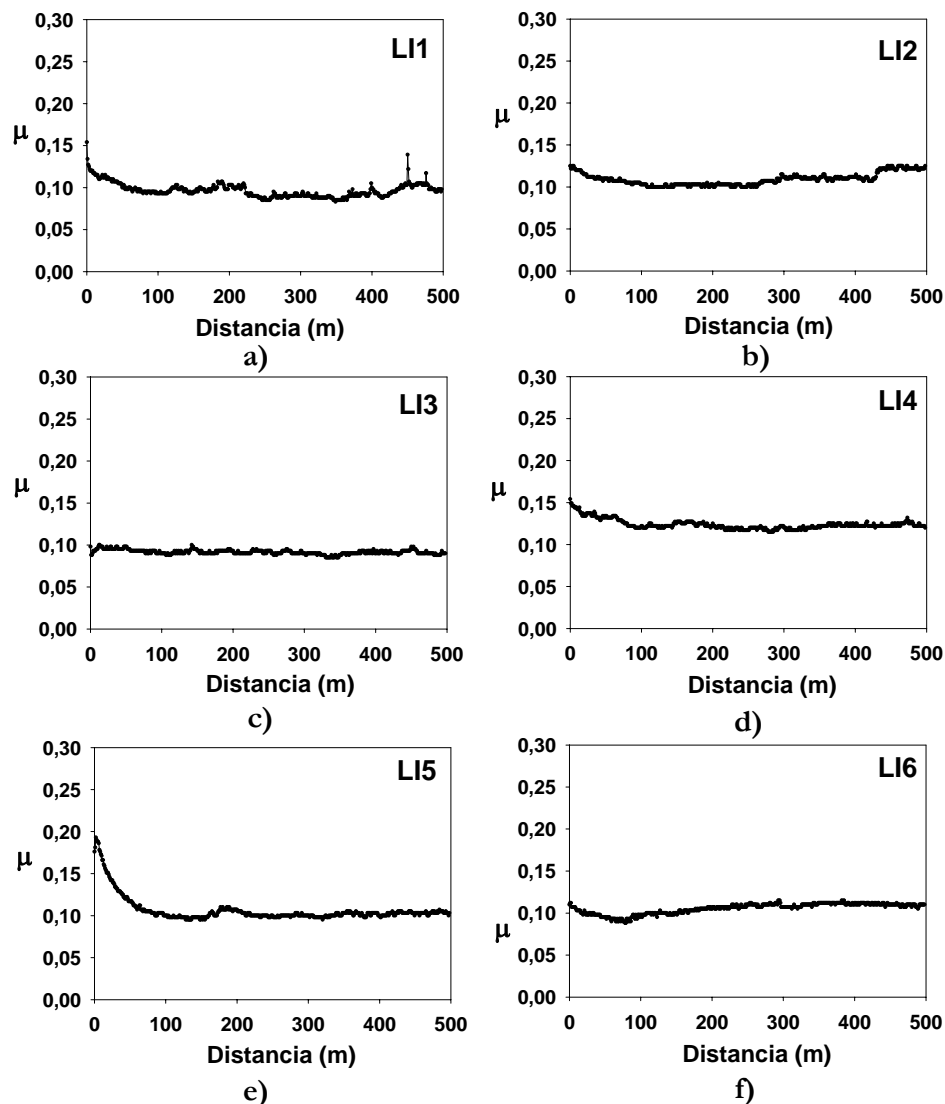


Figura 4.33. Resultados de fricción frente a distancia de PS/AISI 316L lubricado con LI puros: a) LI1; b) LI2; c) LI3; d) LI4; e) LI5; f) LI6.

Estos valores de fricción representan una reducción máxima del 88% con respecto al valor obtenido (0,85) para el ensayo realizado en seco en las mismas condiciones para el par PS/AISI 316L.

Mientras que en el ensayo realizado en seco se produce una huella considerable (ver figura 4.34a) con un factor de desgaste de $9,50 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$, después del ensayo de lubricación externa realizado con el LI1 (figura 4.34b) el PS presenta una huella casi inapreciable y fácil de confundir con las marcas del pulido presentes en la superficie del disco de PS. En este caso, no existe arranque de material, sino que sólo tiene lugar una ligera deformación superficial en el disco de poliestireno, situación que se repite para todos los líquidos iónicos utilizados como lubricantes externos.

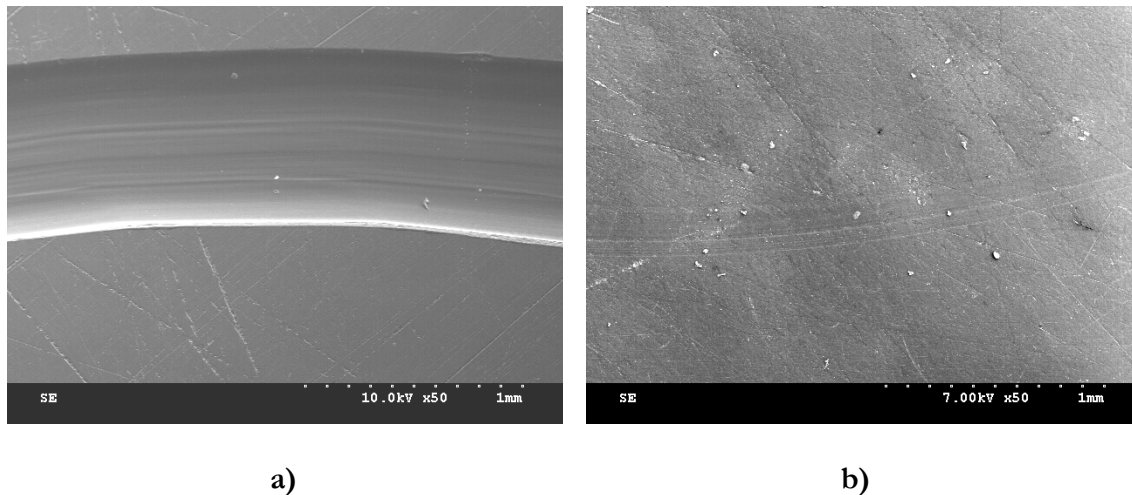


Figura 4.34. Micrografías SEM de las huellas de desgaste en ensayos PS/AISI 316L:
a) Seco; b) Lubricado con LI1.

Los datos obtenidos ponen de manifiesto cómo el empleo del LI1 como lubricante reduce el coeficiente de fricción y el factor de desgaste del par PS/AISI 316L en un 88 y 99,7 % respectivamente (ver figura 4.35).

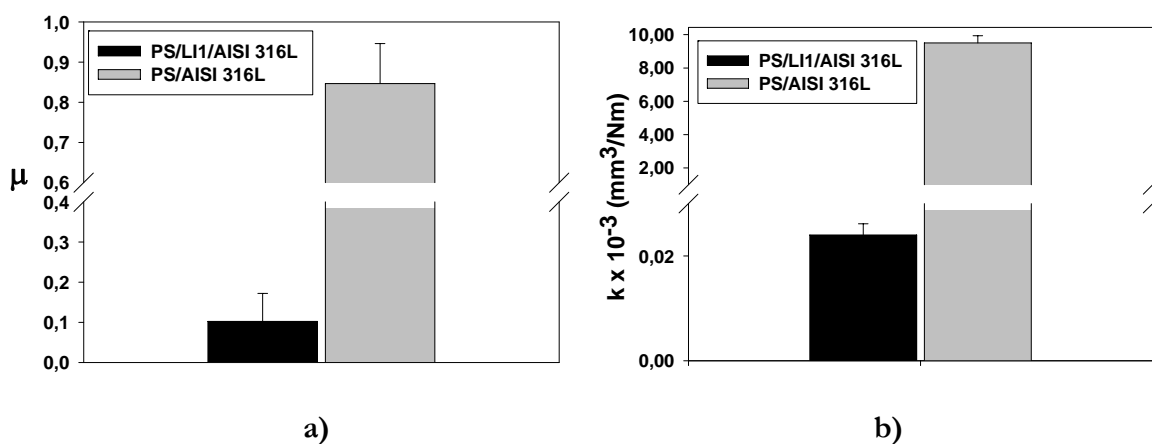


Figura 4.35. Resultados ensayos PS/AISI 316L en seco y con lubricación externa (LI1):
a) Coeficiente de fricción; b) Factor de desgaste.

Del análisis de estos resultados, se desprende la capacidad de los LI para separar los materiales en deslizamiento.

4.2.4.3. Ensayos punzón sobre disco en seco de las nuevas dispersiones de PS+LI1

En la tabla 4.10 se recogen los valores obtenidos para el coeficiente de fricción y el factor de desgaste en los ensayos realizados con las probetas de PS puro y modificado con distintos contenidos de LI1 contra punzones de acero AISI 52100.

Tabla 4.10. Coeficientes de fricción y factor de desgaste de PS + LI1 en función del contenido de LI1.

Carga: 0,49 N	Velocidad: 0,10 m/s		Distancia: 1.000 m	
% LI1	0	1	1,35	3
μ	0,784 (0,067)	0,258 (0,226)	0,232 (0,079)	0,163 (0,029)
k (mm ³ /N.m)	$1,3 \times 10^{-2}$ ($1,2 \times 10^{-3}$)	$5,5 \times 10^{-3}$ ($3,4 \times 10^{-4}$)	$1,7 \times 10^{-4}$ ($4,5 \times 10^{-5}$)	$3,3 \times 10^{-5}$ ($5,7 \times 10^{-6}$)

Los ensayos realizados en seco para los contactos PS/acero AISI 52100 muestran altos valores de fricción y desgaste tal como se puede ver en la tabla 4.10 y han sido previamente descritos [15]. En este caso, los ensayos tribológicos se realizaron para una distancia de deslizamiento de 1.000 m dado que los valores de fricción estables no se alcanzan durante los primeros 500 metros (figura 4.36).

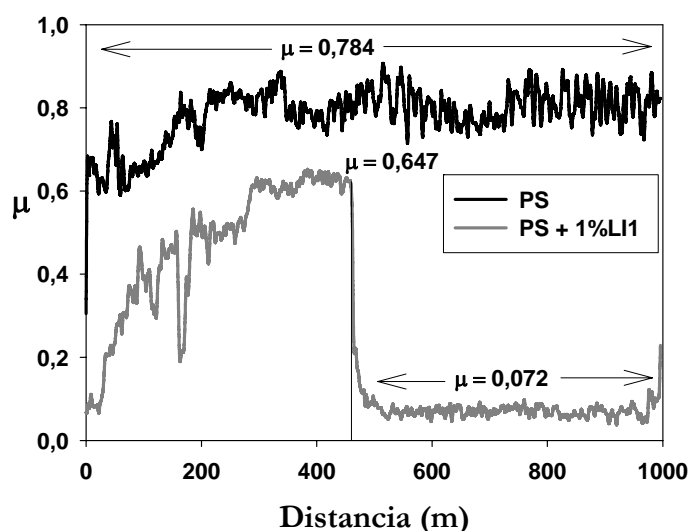


Figura 4.36. Coeficiente de fricción frente a distancia de deslizamiento para ensayos realizados en seco sobre PS/acero AISI 52100 en función de la distribución del LI1 en la matriz de PS.

Como se puede comprobar, aunque el valor medio del coeficiente de fricción para la muestra modificada con un 1% en peso de LI1, PS+1% LI1 (0,26) es menor que el valor medio obtenido para las muestras de PS puro (0,78) (tabla 4.10, figura 4.36), el coeficiente de fricción aumenta con la distancia durante la primera parte del ensayo hasta alcanzar un máximo de 0,647. Es en este momento, para una distancia de deslizamiento de 430 m, cuando se observa un descenso en los valores de fricción (figura 4.36), mostrando un valor extremadamente bajo, de 0,072, para una distancia de deslizamiento de 450 m, valor que se mantiene hasta el final del

ensayo. Este descenso de un orden de magnitud en los valores de fricción se corresponde con una transición desde un contacto PS/acero en seco a un contacto lubricado.

Este comportamiento en la variación del coeficiente de fricción de PS+1%LI1 puede explicarse si se considera que sólo se establece una lubricación efectiva cuando se han eliminado por desgaste las primeras capas superficiales, donde el contenido de LI1 sería menor que en el resto de la matriz.

El valor tan bajo de fricción obtenido (0,072) para una distancia de deslizamiento de 450 m está por debajo del valor del coeficiente de fricción observado en los ensayos realizados con lubricación externa y podría deberse a la formación de una capa adsorbida muy delgada en la superficie del acero [58-65,73,74], sin producir ataque corrosivo.

En efecto, estudios recientes [57] han mostrado que los líquidos iónicos derivados de imidazolio adoptan una estructura de capas ordenadas en medios confinados y se han descrito [55,68] las prestaciones como lubricantes de los líquidos iónicos en capas delgadas.

Estudios previos han demostrado que la adición de fases de fluidos ordenados, tales como los cristales líquidos (CL) termotrópicos neutros de bajo peso molecular, a los termoplásticos [16,17,19] y en particular al poliestireno, reducen la fricción y el desgaste cuando se incrementa la proporción en peso del cristal líquido [19].

Los registros en tiempo real de los valores de fricción en función de la distancia de deslizamiento (figura 4.37) muestran cómo mejora la lubricación interna conforme se incrementa la concentración del LI1 en la matriz de PS desde 1,35 a 3% en peso.

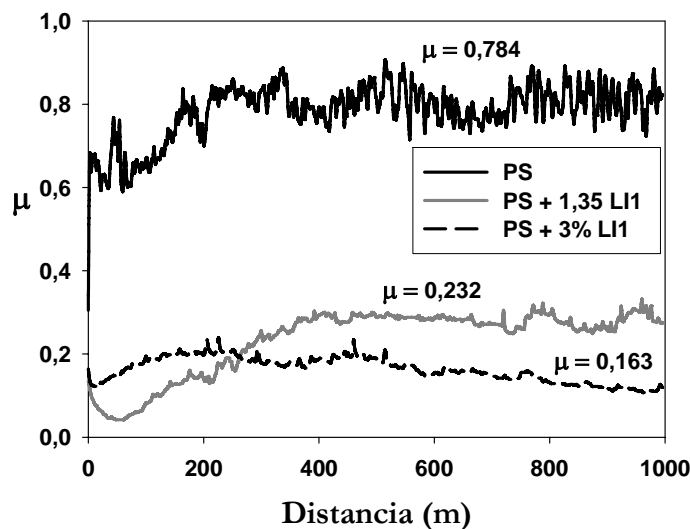


Figura 4.37. Coeficientes de fricción frente a distancia de deslizamiento para el par PS/AISI 52100 en función de la concentración de LI1 en la matriz de PS.

Un incremento en el contenido en peso del LI1 desde 1% al 1,35% es suficiente para proporcionar una baja fricción desde el principio del ensayo de deslizamiento. Atribuimos este comportamiento al incremento del LI1 en las capas de la superficie.

Como se puede ver en la tabla 4.10 y en la figura 4.37, todas las dispersiones de LI1 en PS muestran valores de fricción y desgaste más bajos que el polímero puro y éstos decrecen cuando se incrementa el contenido de LI1, con una reducción máxima de 79,2% en fricción y del 99,7% en desgaste para una proporción del 3% en peso de LI1.

Este descenso en los valores de fricción y desgaste que se produce conforme aumenta el contenido de LI1 está relacionado también con el suave incremento de la estabilidad térmica de las mezclas, como puede observarse por los valores de la Tg (ver tabla 4.8).

En la figura 4.38 se comparan las anchuras de las huellas de desgaste en función del contenido de LI1.

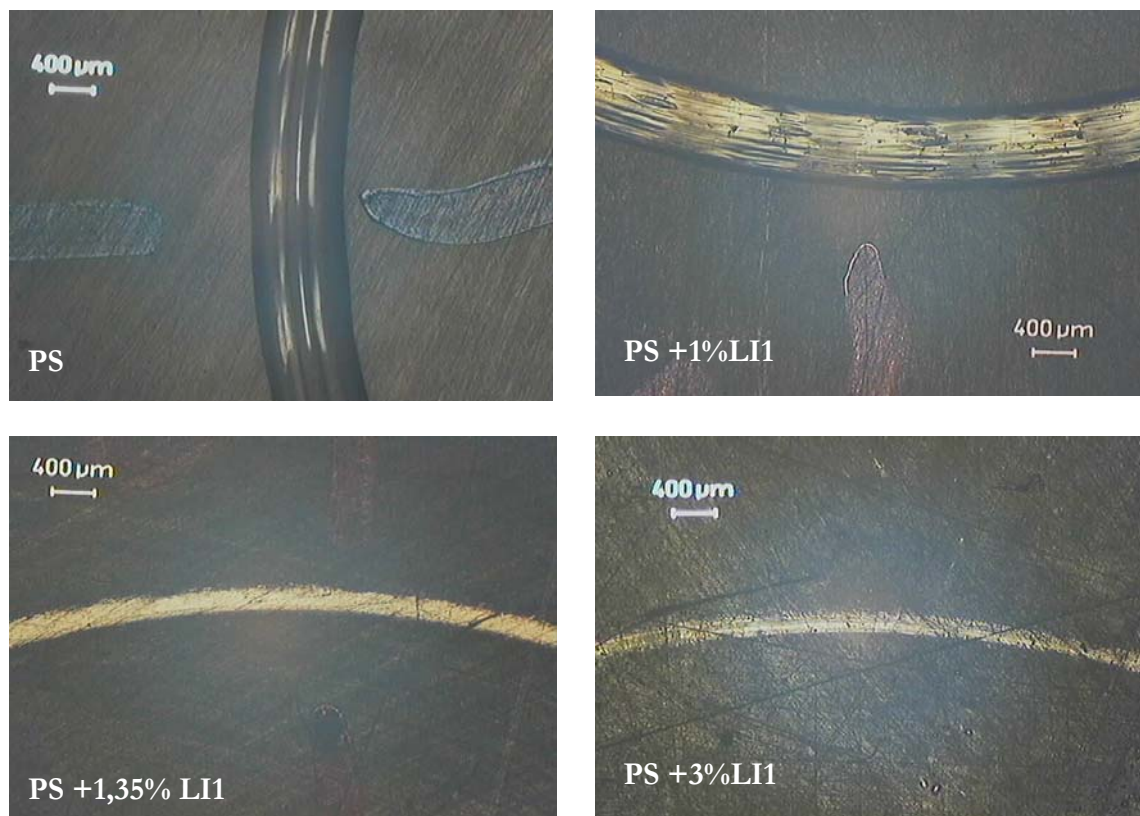


Figura 4.38. Micrografías ópticas de las huellas de desgaste en discos de PS después de los ensayos realizados frente a punzones de acero AISI 52100 en función del contenido de LI1 dispersado en la matriz de PS.

Los valores medios de desgaste obtenidos en la mezcla de PS+ 3%LI1 se pueden apreciar mejor en la figura 4.39, por la despreciable pérdida de volumen en la sección transversal del disco después de realizado el ensayo.

Además, la reducción en los valores de fricción y desgaste no es sólo debida al incremento en el contenido del LI1, sino también a su distribución. En efecto, en el caso de la dispersión PS + 10% LI1, no fue posible obtener valores fiables del coeficiente de fricción y de las tasas de desgaste debido a los grandes valores de desviación, dependiendo de la región que se haya ensayado, debido a la distribución irregular de LI1 en la matriz de PS.

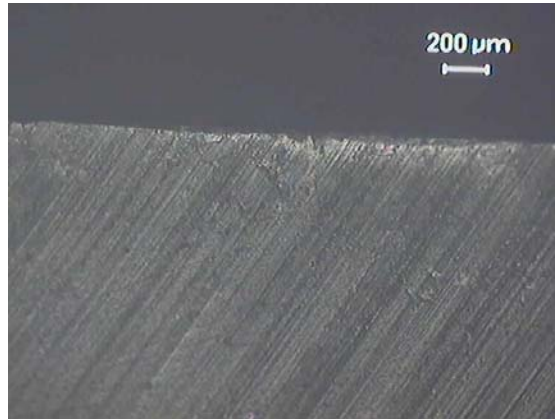


Figura 4.39. Sección transversal de la huella de desgaste del disco de PS+3% LI1 después del ensayo contra acero AISI 52100.

4.3. Poliamida 6. Nueva dispersión PA6+3%LI4

4.3.1. Crio fractura

Las superficies de crio fractura de las muestras de PA6 puro (figura 4.40a) y modificado con el líquido iónico LI4 (hexafluorofosfato de 1-hexil, 3-metilimidazolio) (figura 4.40b), presentan modos de fractura similares, como se puede comprobar en la figura.

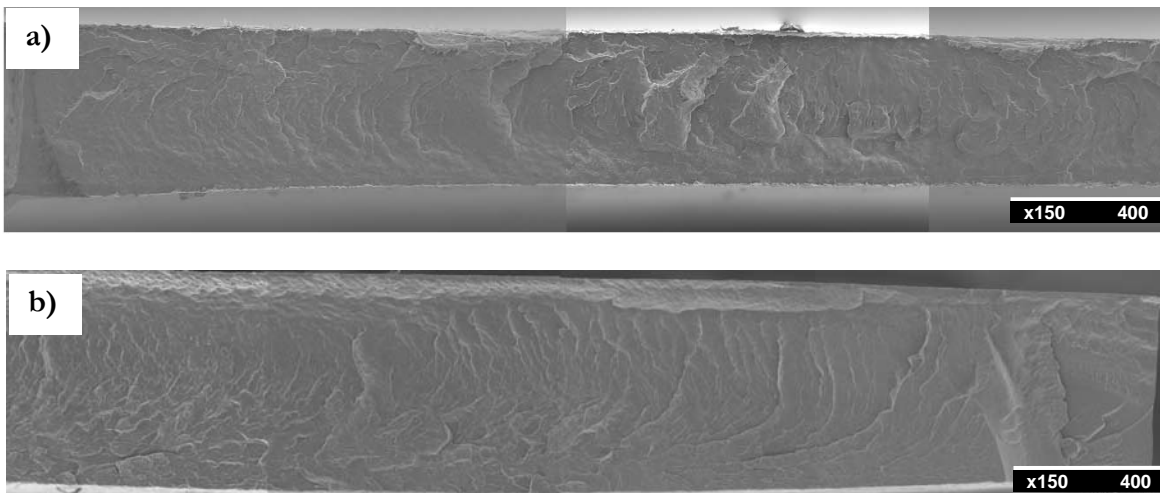


Figura 4.40. Modos de fractura: a) PA6; b) PA6+ 3% LI4.

Este hecho se confirma bajo mayor número de aumentos, en las micrografías que se muestran en la figura 4.41 correspondientes a las superficies de crio fractura de PA6 puro (figura 4.41a) y modificado con LI4 (figura 4.41b).

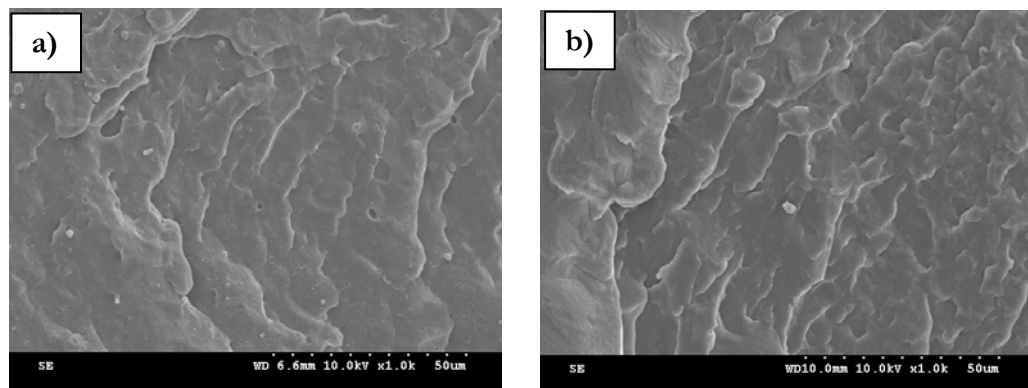


Figura 4.41. Micrografías SEM de las superficies de criofracturas: a) PA6; b) PA6+3%LI4.

La superficie de criofractura de la muestra modificada con el líquido iónico (PA6+3%LI4) y el correspondiente mapa elemental de fósforo por EDS que se pueden observar en las figuras 4.42a y 4.42b muestran una distribución uniforme del líquido iónico en la matriz de PA6.

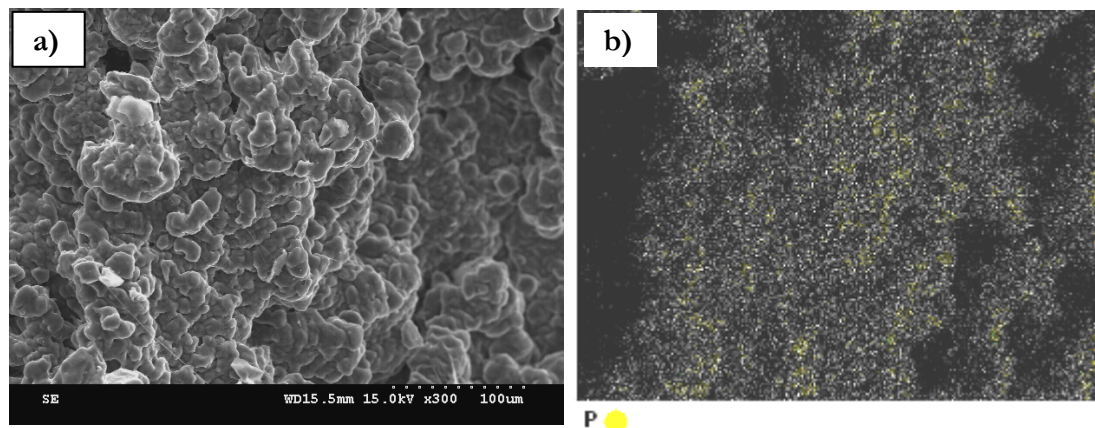


Figura 4.42. a) Micrografía SEM de la superficie de criofractura de PA6+3%LI4; b) Mapa elemental EDS de fósforo.

4.3.2. Propiedades mecánicas

En la tabla 4.11, se encuentran los valores de dureza y de resistencia a la tracción de PA6 puro y modificado con un 3% LI4. Como se puede comprobar, PA6+3%LI4 muestra una dureza similar a la del PA6 puro, con una alta deformación a la ruptura y con una pequeña reducción en la resistencia.

Tabla 4.11. Durezas y propiedades a tracción de PA6 y PA6+ 3%LI4.

Propiedad	PA6	PA6+ 3% LI4
Dureza, Shore D	71,68 (0,96)	70,99 (0,41)
Módulo de Young, MPa	2845,40 (668,16)	1026,10 (429,10)
Tensión Última, MPa	69,50 (3,60)	60,80 (5,30)
Tensión de Fluencia, MPa	63,10 (2,91)	39,87 (1,25)
Elongación rotura, %	191,80 (7,80)	237,80 (15,20)
Elongación fluencia, %	3,86 (0,27)	16,31 (0,84)

4.3.3. Propiedades térmicas

Se ha estudiado el efecto del líquido iónico LI4 empleado como lubricante interno y externo sobre la estabilidad térmica de la poliamida PA6 mediante DSC y TGA.

La tabla 4.12 muestra las temperaturas de transición vítrea y de descomposición del PA6 puro comparadas con las de PA6+3%LI4 y con las del polímero puro después del ensayo de inmersión en LI4 durante 100 horas (indicándose entre paréntesis la desviación estándar).

Como se puede comprobar, aunque la inmersión en LI4 no afecta a la temperatura de transición vítrea del PA6 puro, la adición del LI4 al PA6 tiene un efecto plastificante [103,104] sobre el PA6 tal y como se puede comprobar por el descenso de 9 °C que experimenta la Tg con respecto al polímero puro.

Tabla 4.12. Influencia del LI4 en las propiedades térmicas de PA6 (N₂).

Material	Tg (°C)	Temperatura descomposición (°C)
PA 6	52,78 (0,18)	455,0 (4,1)
PA 6+3%LI4	43,88 (0,39)	429,7 (3,8)
PA 6 después de 100h inmerso en LI4	52,96 (0,53)	433,3 (2,8)

En cuanto a las temperaturas de descomposición, correspondientes a las temperaturas a las que se produce el 50 % de la pérdida de peso total en el intervalo de temperaturas considerado, se puede comprobar cómo disminuye suavemente desde los 455,0 °C para la PA6 puro hasta 433,3 °C para la muestra de PA6 sumergida en LI4 y hasta 429,7°C para la muestra PA6+3%LI4 (tabla 4.12). Este descenso se debe a la presencia de LI4, cuya temperatura de descomposición en N₂ es de 458,9 °C (figura 3.21).

4.3.4. Propiedades dinámico-mecánicas

El estudio de las propiedades dinámico-mecánicas de la poliamida 6 se planteó con el objeto de planificar el estudio de sus propiedades tribológicas en función de la temperatura.

Las propiedades viscoelásticas que presentan los materiales poliméricos son importantes cuando se consideran aplicaciones donde el material está sometido a cargas cíclicas, de forma similar a lo que ocurre en los ensayos de fricción y desgaste.

La dependencia con la temperatura del módulo de almacenamiento, del módulo de pérdida y de la tangente δ para la poliamida 6, se muestran en la figura 4.43, observándose cuatro zonas bien diferenciadas.

Existen tres zonas de relajación α , β y γ , más una denominada como zona elastomérica. Por debajo de - 105 °C y hasta - 140 °C se observa una relajación del tipo γ y puede ser asignada a los movimientos de los grupos CH₂. Entre - 105 y - 20°C, la transición β se asigna a la movilidad de los enlaces H-CO en la poliamida. Desde - 20 a 50 °C la relajación α

corresponde con la temperatura de transición vítrea y se relaciona con el movimiento de los dominios amorfos del material.

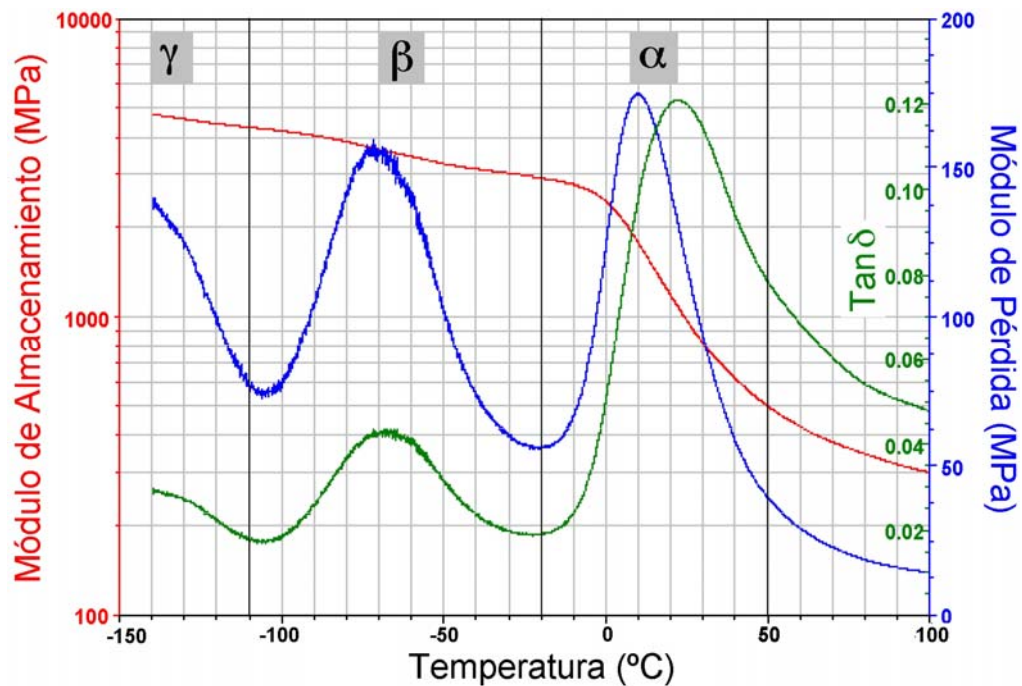


Figura 4.43. Termograma dinámico-mecánico de la poliamida 6.

Como las propiedades mecánicas son altamente dependientes de la temperatura, antes de la realización de los ensayos tribológicos, se realizó un estudio dinámico-mecánico tanto de PA6 como de PA6 modificado con un 3% en peso de LI4. En dicho estudio, se determinó la variación con la temperatura del módulo de pérdida (como medida de la energía disipada en forma de calor), del módulo de almacenamiento (como medida de la tensión almacenada como energía mecánica) y la relación entre ambos ($\tan \delta$) (tabla 4.13).

Tabla 4.13. Propiedades dinámico-mecánicas de PA6 y PA6+3% LI4.

Material	Módulo de almacenamiento (E') (MPa)			Módulo de pérdida (E'') (MPa)			$\tan \delta$ (E''/E')		
	-35°C	25°C	67°C	-35°C	25°C	67°C	-35°C	25°C	67°C
PA 6	3101	988,0	390	68,9	118,80	25,8	0,02	0,12	0,06
PA 6+3% LI4	3715	988,0	463	80,8	115,77	29,5	0,02	0,12	0,06

En la figura 4.44 se representa la variación con la temperatura del módulo de pérdida de la PA6 pura y modificada con LI4. Los valores de temperatura que se indican y que corresponden a los seleccionados para la realización de los ensayos tribológicos, fueron aquellos en los cuales tanto PA 6 como PA6 + 3 % LI4 muestran el mismo valor de $\tan \delta$ (ver tabla 4.13).

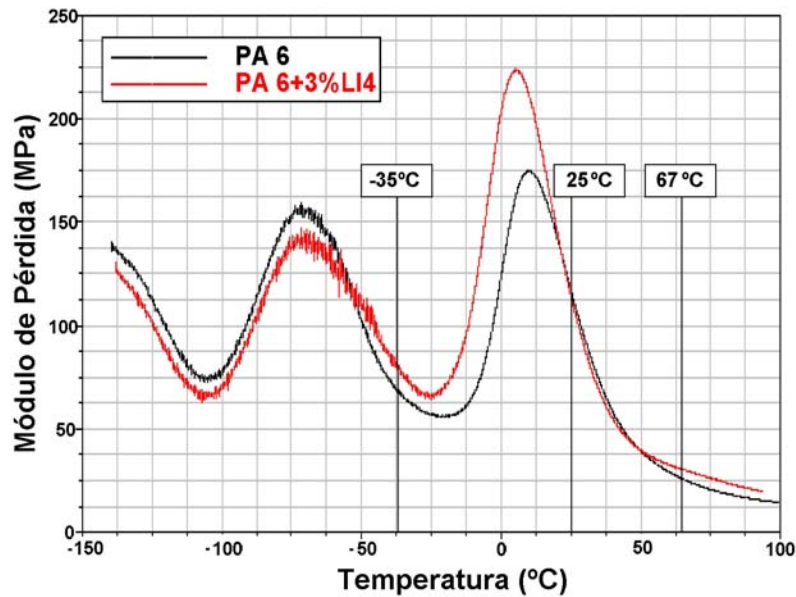


Figura 4.44. Variación con la temperatura del módulo de pérdida de PA6 y PA6+3%LI4.

En cuanto a la variación con la temperatura del módulo de almacenamiento (figura 4.45), se observa cómo en ambos materiales decrece de forma importante cuando se incrementa la temperatura. Estos valores de módulo E' se incrementan con la presencia del líquido iónico a -35°C y 67°C, mientras que a 25°C, cerca de la transición vítrea (relajación α), no se aprecian diferencias en el comportamiento de PA6 y PA6+LI4.

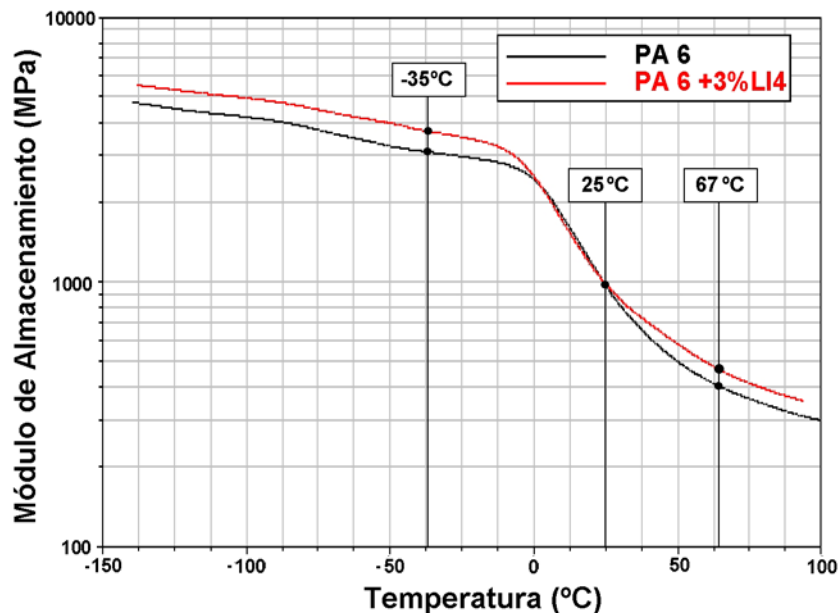


Figura 4.45. Variación con la temperatura del módulo de almacenamiento de PA6 y PA6+3%LI4.

Como se muestra en la figura 4.46, correspondiente a la variación de la tangente de pérdidas con la temperatura, tanto la relajación γ como la relajación β no presentan diferencias significativas en las muestras ensayadas. En el caso de la relajación α , la presencia del 3% de LI4 desplaza el máximo desde 23,20 °C a 14,80 °C tal y como se observa en la figura 4.46.

Este hecho se confirma cuando se compara con los valores de T_g obtenidos en el DSC (tabla 4.12), donde la reducción de la temperatura de transición vítrea por la presencia de LI4 igualmente se constata.

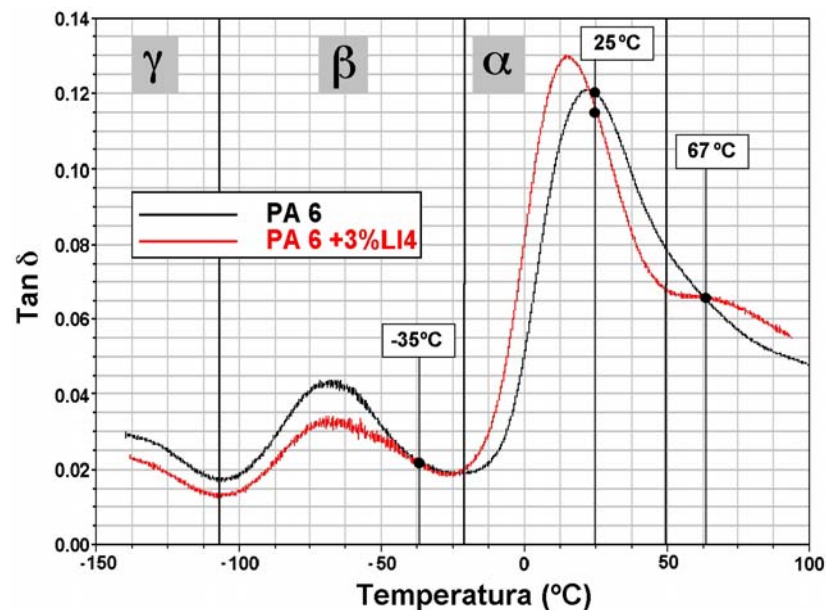


Figura 4.46. Variación de la $\tan \delta$ con la temperatura en PA6 y PA6+3%LI4.

4.3.5. Propiedades tribológicas

4.3.5.1. Ensayos de fricción en ausencia de desgaste

Siguiendo lo establecido en la norma ASTM D1894 [159] (apartado 3.3.3.2), se han realizado medidas de fricción estática y dinámica de la poliamida 6 pura (PA6) y de la nueva dispersión (PA6+3% LI4) deslizando contra superficies de acero AISI 316L o politetrafluoroetileno (PTFE, teflón) en ausencia de desgaste. Los resultados comparativos se muestran en las figuras 4.47 y 4.48, respectivamente.

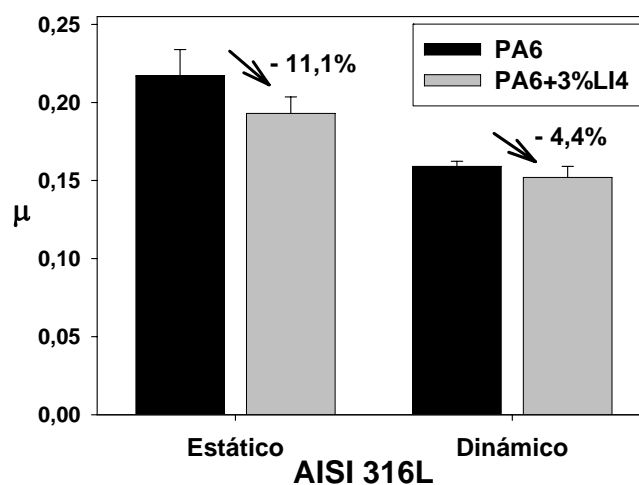


Figura 4.47. Variación de los coeficientes de fricción estático y dinámico al deslizar PA6 y PA6 +3% LI4 sobre acero inoxidable AISI 316L

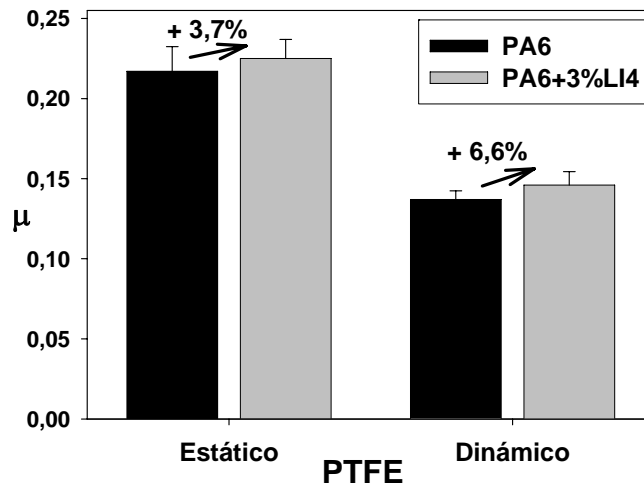


Figura 4.48. Variación de los coeficientes de fricción estático y dinámico al deslizar PA6 y PA6 +3% LI4 sobre teflón.

Como se puede comprobar, los resultados ponen de manifiesto cómo la presencia del LI4 en la PA6 reduce los coeficientes de fricción estático y dinámico en deslizamiento contra acero inoxidable, mientras que aumenta dichos coeficientes en deslizamiento contra teflón. Sin embargo, en ambos casos, las diferencias son poco significativas, teniendo en cuenta los valores de desviación. Es decir, que el estado de la superficie de la poliamida no sufre una modificación significativa por la presencia del líquido iónico.

4.3.5.2. Ensayos con lubricación externa

4.3.5.2.1. Ensayos de PA6 contra AISI 316L con lubricación por LI4 a temperatura ambiente

En la figura 4.49 se recogen los resultados obtenidos en los ensayos realizados sobre el par PA6/AISI 316L, en seco y con lubricación externa.

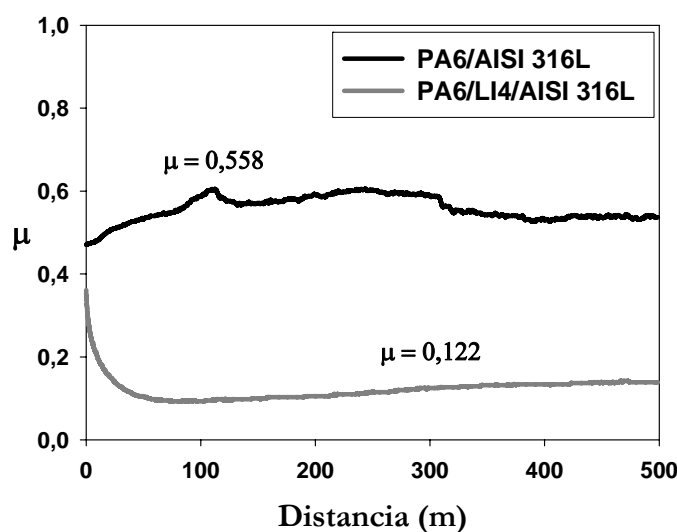


Figura 4.49. Valores de fricción frente a distancia de deslizamiento y valores medios de fricción sobre PA6/ AISI 316L para ensayos en seco y utilizando LI4 como lubricante externo (2,45 N; 0,10 m/s).

Cuando el LI4 se utiliza como lubricante externo del contacto PA6/AISI 316L se obtiene un valor para el coeficiente de fricción de 0,12, lo que supone una reducción del 78% con respecto al valor obtenido para el contacto en seco.

En el caso de PA6 puro deslizando contra acero inoxidable AISI 316L, al final del ensayo realizado en seco, el punzón de acero muestra una superficie desgastada plana con partículas de PA6 adheridas (figura 4.50). En el caso de PA6/LI4/AISI 316L, la presencia del LI4 previene el desgaste del punzón de acero, en las condiciones ensayadas.

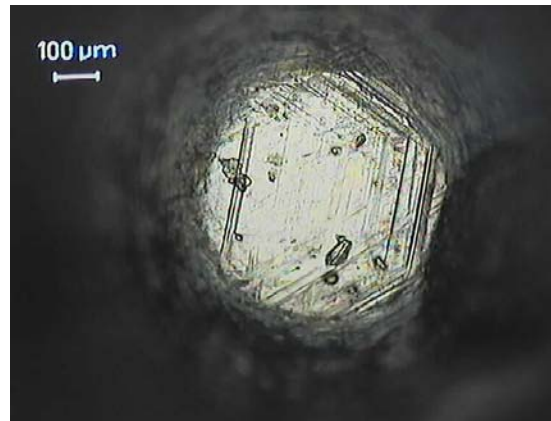


Figura 4.50. Punzón de acero AISI 316L después del ensayo en seco contra PA6 puro.

La figura 4.51 muestra la huella de desgaste obtenida en la superficie del PA6 después del ensayo con lubricación externa realizado contra punzones de acero AISI 316L. Como se puede ver, la huella a la que correspondería una tasa de desgaste de $1,9 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$, aplicando la ecuación (3.6) del apartado 3.3.3.3.1.2, es prácticamente inapreciable, observándose un efecto de deformación plástica muy suave y una superficie pulida con ausencia de grietas o partículas de desgaste.

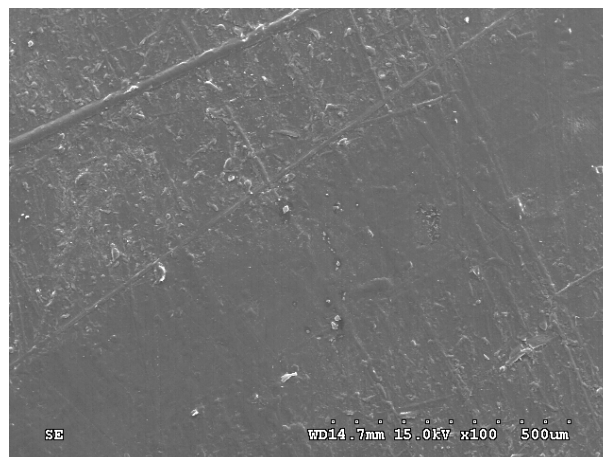


Figura 4.51. Micrografía SEM de la huella de desgaste después de deslizamiento contra acero inoxidable AISI 316L de PA6 puro lubricado con LI4 puro.

4.3.5.2.2. Influencia de la temperatura

Ensayos de PA6 contra bolas de acero AISI 52100 con lubricación externa por LI4

En la tabla 4.14 se muestran los valores medios de los coeficientes de fricción obtenidos en los ensayos realizados.

Tabla 4.14. Coeficientes de fricción de PA6/LI4/AISI 52100 en función de la temperatura.

Carga: 2,45 N	Velocidad: 0,10 m/s		Distancia: 20 m
Temperatura (° C)	- 35	25	67
μ	0,11 (0,0427)	0,05 (0,0076)	0,28 (0,0075)

Resultados previos [64,65,171] han demostrado que los líquidos iónicos reactivos tales como los derivados del tetrafluoroborato o hexafluorofosfato de imidazolio pueden producir ataque tribocorrosivo sobre el acero AISI 52100. Este aspecto se acaba de comprobar para el sistema PS/LI1/AISI 52100 (apartado 4.2.4.2.1). Como se puede ver en la figura 4.52, en este caso, las bolas de acero muestran depósitos que contienen fósforo sobre la superficie después de los ensayos de lubricación externa realizados a 25 °C con el LI4 puro (que contiene el anión hexafluorofosfato).

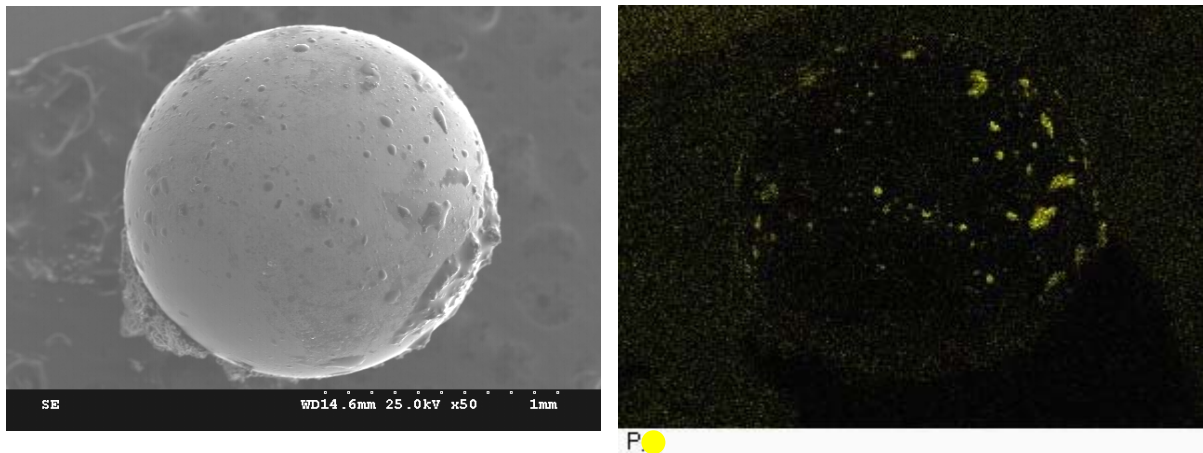


Figura 4.52. Micrografía SEM y mapa elemental de fósforo (EDS) de bola de acero AISI 52100 después del ensayo de lubricación externa con LI4 (25°C).

Estas interacciones tribocorrosivas han sido previamente estudiadas [64] y podrían explicar los altos valores obtenidos para el coeficiente de fricción en condiciones de alta temperatura (ver tabla 4.14 y figura 4.53).

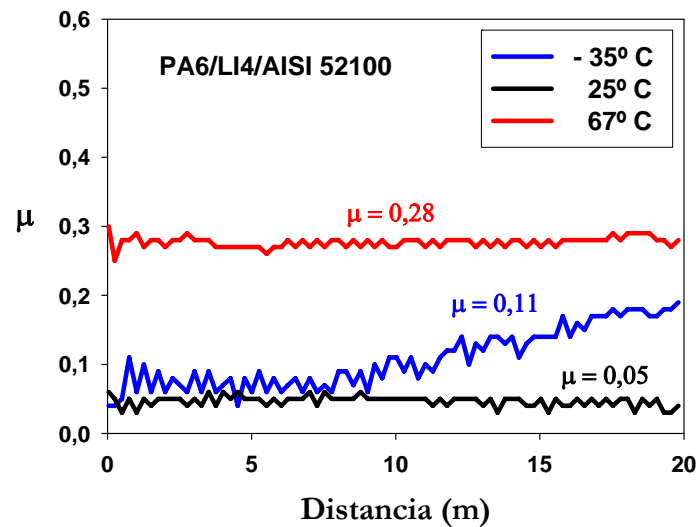


Figura 4.53. Valores de fricción frente a distancia de deslizamiento y valores medios de fricción para ensayos PA6/LI4/AISI 52100 en función de la temperatura.

Ensayos de PA6 contra punzones de acero AISI 316L con lubricación externa por LI4

En la tabla 4.15 se muestran los valores medios de los coeficientes de fricción obtenidos en los ensayos realizados.

Tabla 4.15. Coeficientes de fricción de PA6/LI4/AISI 316L en función de la temperatura.

Carga: 2,45 N	Velocidad: 0,10 m/s		Distancia: 20 m
Temperatura (° C)	- 35	25	67
μ	0,14 (0,037)	0,04 (0,005)	0,08 (0,007)

En efecto, en ausencia de tribocorrosión, cuando se utilizaron punzones de acero inoxidable AISI 316L (figura 4.54) no se observó el incremento en la fricción a alta temperatura.

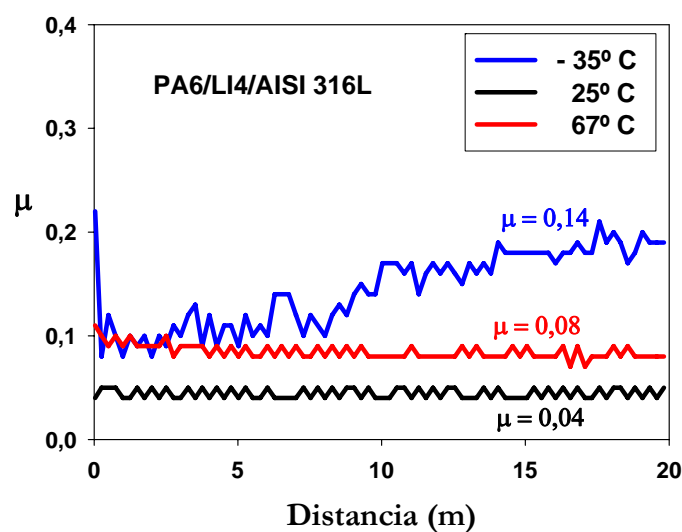


Figura 4.54. Valores de fricción frente a distancia de deslizamiento y valores medios de fricción para ensayos PA6/LI4/AISI 316L en función de la temperatura.

4.3.5.3. Propiedades tribológicas de la nueva dispersión PA6+3%LI4

4.3.5.3.1. Ensayos a temperatura ambiente

Ensayos de discos de PA6 contra punzones de acero AISI 316L

En la tabla 4.16 se recogen los parámetros de ensayo, así como los valores obtenidos para el coeficiente de fricción y el factor de desgaste para los ensayos realizados sobre la muestra de PA6 puro y de la nueva dispersión PA6+3%LI4.

Tabla 4.16. Coeficientes de fricción y desgaste de PA6/AISI 316 L en seco.

Carga: 2,45 N	Velocidad: 0,10 m/s	Distancia: 500 m
Material	μ	k (mm ³ /Nm)
PA6	0,558 (0,030)	$2,88 \times 10^{-4}$ ($6,55 \times 10^{-5}$)
PA6+ 3% LI4	0,439 (0,006)	$3,02 \times 10^{-4}$ ($1,41 \times 10^{-4}$)

En contraste con el PS, las propiedades viscoelásticas de PA6 le confieren un buen comportamiento tribológico a este polímero [20]. Sin embargo, la tasa de desgaste para el caso de deslizamiento en seco de PA6 frente a acero AISI 316L es del orden de 3×10^{-4} mm³/N·m [16] con un coeficiente de fricción de 0,56 (ver figura 4.55).

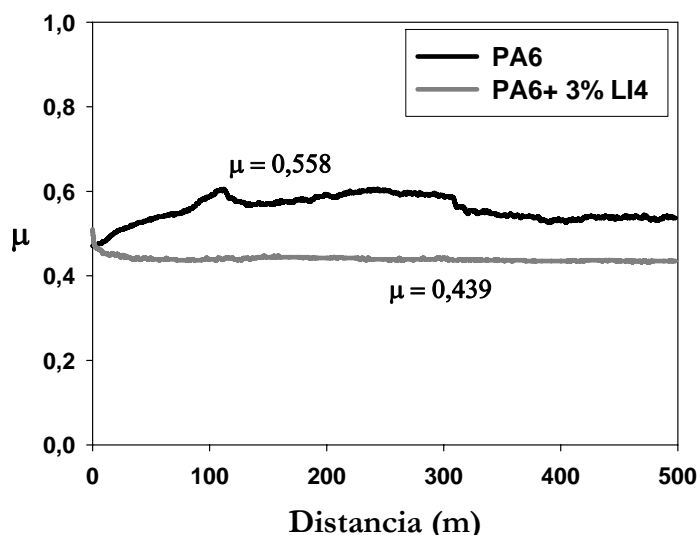


Figura 4.55. Valores de fricción frente a distancia de deslizamiento y valores medios de fricción para ensayos en seco de PA6 y PA6+3% LI4 contra acero AISI 316L.

La adición de un 3% en peso de LI4 reduce el coeficiente de fricción en seco del par PA6/acero AISI 316L hasta 0,44 (figura 4.55), lo que supone una reducción del 21%.

La figura 4.56 muestra la huella de desgaste en la superficie de PA6+3%LI4 después de deslizar frente al punzón de acero AISI 316L. La tasa de desgaste es inapreciable, como queda

de manifiesto por la huella suave de desgaste, la cual muestra un efecto de planchado, con una superficie pulida sin presencia de grietas o material retirado.



Figura 4.56. Micrografía SEM de la huella de desgaste en PA6+3%LI4 después de deslizamiento contra acero inoxidable AISI 316L.

Estudios previos [16,19] han mostrado una ligera mejora en las propiedades tribológicas de la PA6 por la adición de algunos lubricantes internos. Los resultados presentados aquí muestran que el LI4 podría utilizarse como un plastificante no volátil y lubricante interno de PA6.

4.3.5.3.2. Influencia de la temperatura

Para los ensayos a temperatura variable, se seleccionaron los valores de temperatura a los cuales se obtienen los mismos valores de $\tan \delta$ para PA6 y PA6+3% LI4 (ver sección 4.3.4).

Ensayos de PA6 y PA6+3%LI4 contra punzones de acero AISI 316L

La tabla 4.17 muestra los valores medios de los coeficientes de fricción obtenidos para los ensayos realizados sobre este par.

Tabla 4.17. Coeficientes de fricción del par PA6 y PA6+3%LI4/ AISI 316L en función de la temperatura.

Carga: 2,45 N	Velocidad: 0,10 m/s		Distancia: 20 m
Material	Temperatura (° C)		
	- 35	25	67
PA6	0,15 (0,020)	0,16 (0,009)	0,12 (0,005)
PA6+3% LI4	0,09 (0,019)	0,10 (0,007)	0,11 (0,006)

En la figura 4.57 se representan los valores de fricción frente a la distancia de deslizamiento obtenidos en los ensayos realizados en seco sobre muestras de PA6 puro a las tres temperaturas seleccionadas.

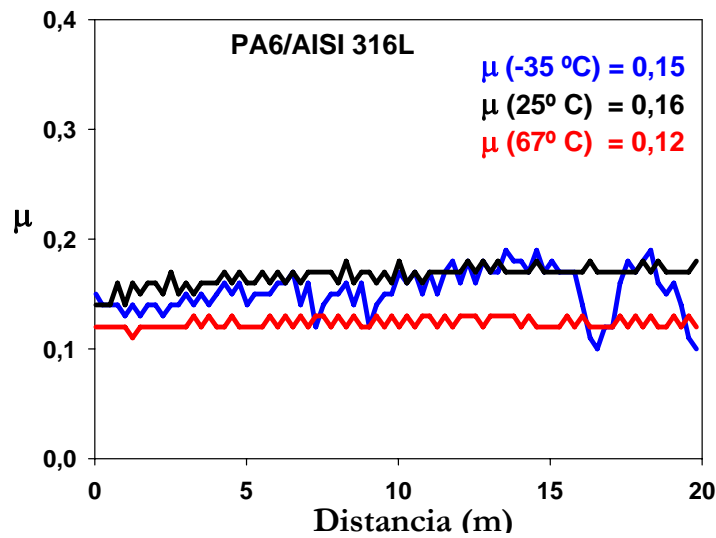


Figura 4.57. Valores de fricción frente a distancia de deslizamiento y valores medios de fricción en función de la temperatura en PA6.

En las muestras de PA6 puro se obtienen prácticamente los mismos valores de fricción para los ensayos realizados a baja temperatura y a temperatura ambiente. En los ensayos realizados a alta temperatura, los valores de fricción obtenidos son ligeramente más bajos.

En el caso de la nueva dispersión PA6+3%LI4 (figura 4.58) se observa una disminución en los valores de fricción obtenidos en los ensayos realizados a temperatura ambiente y a baja temperatura con respecto a los resultados del PA6 puro. Para los ensayos a alta temperatura los valores de fricción son similares a los obtenidos en el material sin modificar.

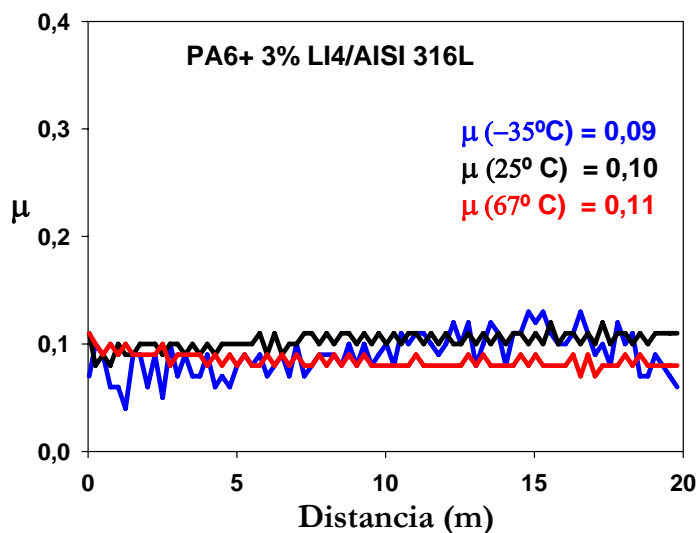


Figura 4.58. Valores de fricción frente a distancia de deslizamiento y valores medios de fricción en función de la temperatura en PA6+3%LI4.

Los ensayos a temperatura variable se han realizado bajo una carga de 2,45 N y para unas distancias de deslizamiento de 20 m. Bajo estas condiciones suaves, los deslizamientos ocurren en la ausencia de desgaste sin que exista pérdida de material o aparición de grietas.

Con el objeto de comparar las tasas de desgaste para las muestras de PA6 y PA6+3%LI4, se programaron ensayos tribológicos contra AISI 316L bajo unas condiciones más severas (tabla 4.18).

Tabla 4.18. Valores de fricción y desgaste en función de la carga para muestras PA6 y PA6+3%LI4/ AISI 316L.

Temperatura: 25°C		Velocidad: 0,10 m/s		Distancia: 500 m	
Carga Normal (N)	μ (desviación estandar)		k (mm ³ /N·m) (desviación estandar)		
	PA6	PA6+ 3% LI4	PA6	PA6+ 3% LI4	
4,90	0,24 (0,002)	0,22 (0,040)	$1,49 \times 10^{-4}$ ($2,44 \times 10^{-6}$)	$5,54 \times 10^{-5}$ ($2,02 \times 10^{-5}$)	
7,35	0,30 (0,060)	0,20 (0,001)	$1,02 \times 10^{-4}$ ($4,69 \times 10^{-6}$)	$3,37 \times 10^{-5}$ ($1,83 \times 10^{-5}$)	

La muestra de PA6+3%LI4 siempre presenta menores valores de fricción y de desgaste que PA6 puro, con una máxima reducción del 67% bajo una carga de 7,35 N. Solamente bajo esta carga, se observa un mecanismo severo de desgaste con propagación de grietas perpendiculares a la dirección de deslizamiento (figura 4.59a) y formación de partículas de desgaste (figura 4.59b), que podrían atribuirse a un mecanismo de desgaste por fatiga [16].

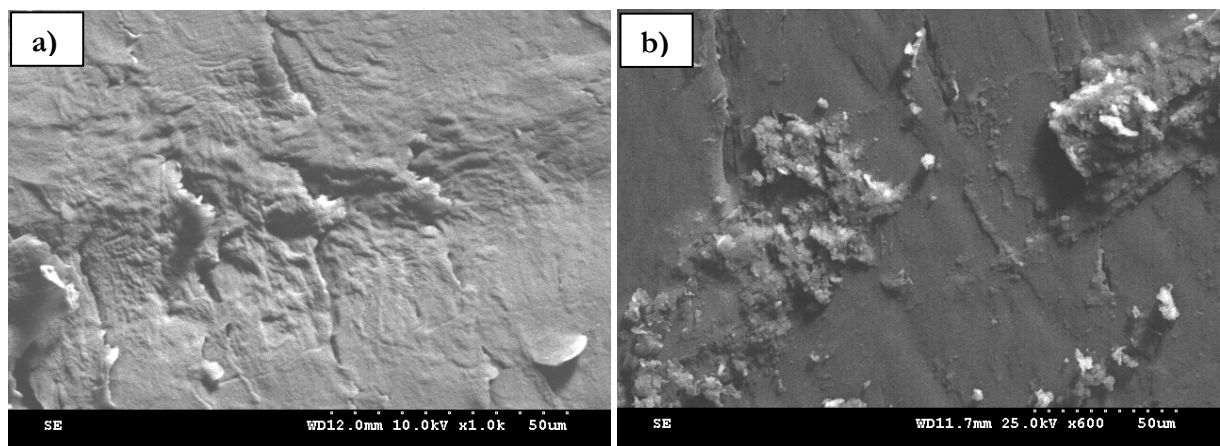


Figura 4.59. Micrografías SEM de la huella de desgaste de PA 6+3% LI4 a 7,35 N.

Ensayos de PA6 y PA6+3%LI4 contra bolas de acero AISI 52100

En la tabla 4.19 se recogen los valores medios de los coeficientes de fricción obtenidos para los ensayos realizados sobre el par señalado.

Tabla 4.19. Coeficientes de fricción del par PA6 y PA6+3%LI4/ AISI 52100 en función de la temperatura.

Carga: 2,45 N	Velocidad: 0,10 m/s		Distancia: 20 m
Material	Temperatura (° C)		
	- 35	25	67
PA6	0,10 (0,0144)	0,28 (0,0079)	0,07 (0,0060)
PA6+3% LI4	0,09 (0,0224)	0,07 (0,0089)	0,05 (0,0072)

Como se puede apreciar en la figura 4.60, el elevado coeficiente de fricción de la poliamida 6 a temperatura ambiente se reduce considerablemente, tanto a baja como a alta temperatura.

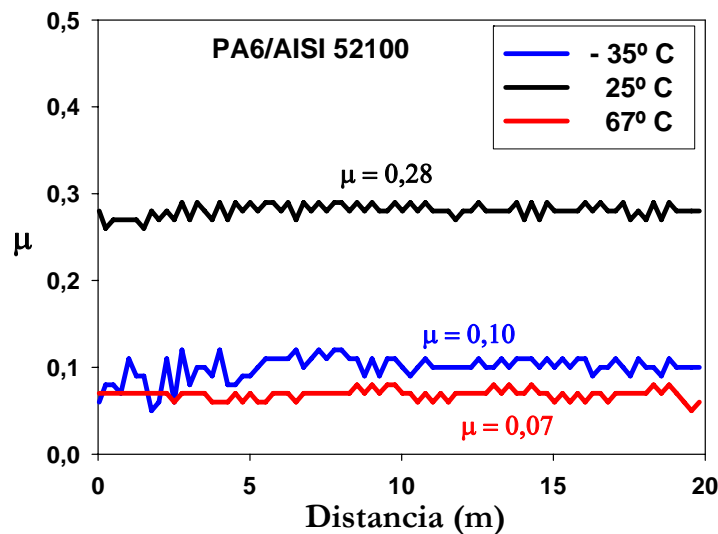


Figura 4.60. Valores de fricción frente a distancia de deslizamiento y valores medios de fricción para ensayos PA6/ AISI 52100 en función de la temperatura.

La reducción de los coeficientes de fricción de la PA6 contra acero a temperaturas criogénicas se atribuye al endurecimiento a baja temperatura, que previamente se ha descrito [77]. La reducción en la fricción observada en el polímero puro a 67°C podría atribuirse a un reblandecimiento térmico de las asperezas superficiales.

La adición de un 3% de LI4 a PA6 tiene un efecto de reducción del coeficiente de fricción (figura 4.61) a temperatura ambiente, similar al de los cambios de temperatura para PA6 puro. En este caso, la baja fricción de PA6+3%LI4 se mantiene en todo el rango de temperaturas.

Estos resultados muestran que el comportamiento tribológico de la PA6+3%LI4 contra acero AISI 52100 es menos susceptible a los cambios de temperatura que en el caso de la PA6.

Los valores de fricción obtenidos en los ensayos realizados a temperatura variable en las muestras modificadas PA6+3%LI4, son más bajos que los obtenidos cuando se utiliza el LI4 como lubricante externo (figura 4.53). Este comportamiento podría atribuirse a la alta estabilidad térmica del LI4 y a la alta polaridad de las moléculas de los líquidos iónicos, los cuales son capaces de formar capas absorbidas sobre la superficie del acero.

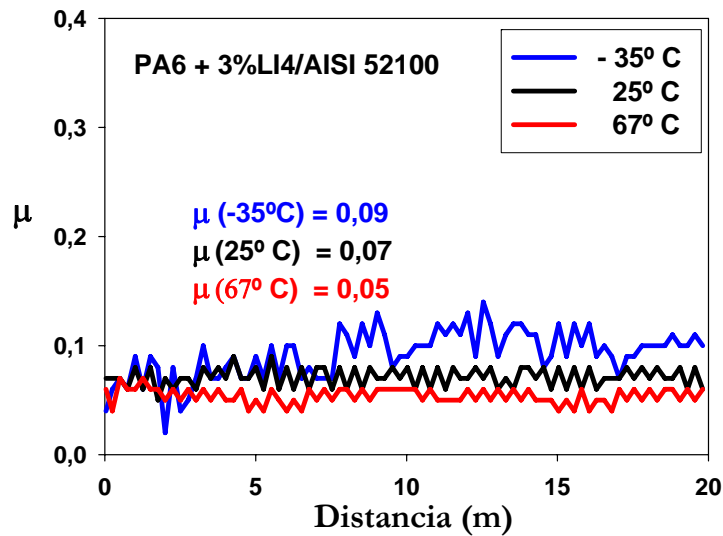


Figura 4.61. Valores de fricción frente a distancia de deslizamiento y valores medios de fricción para ensayos PA6+3%LI4/ AISI 52100 en función de la temperatura.

Los ensayos a temperatura variable se han realizado bajo una carga de 2,45 N y para unas distancias cortas de deslizamiento de 20 m. Bajo estas condiciones suaves, los deslizamientos ocurren en la ausencia de desgaste sin que exista pérdida de material o aparición de grietas (figura 4.62).

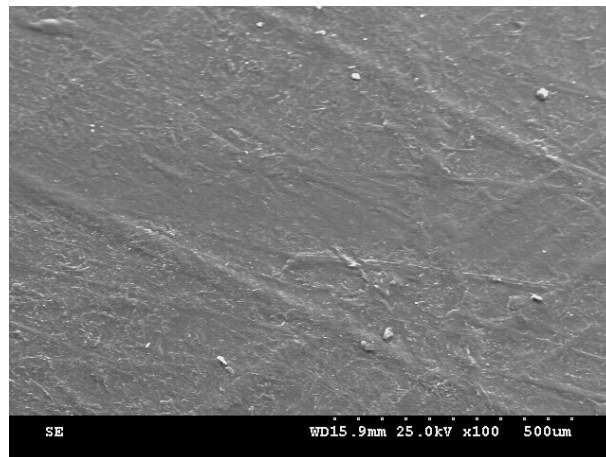


Figura 4.62. Micrografía SEM de la huella de desgaste de PA6 +3% LI4 a 2,45 N.

4.4. Policarbonato

Tal y como se comentó en el apartado 3.3.1.3, se han obtenido probetas de PC puro, de nuevas dispersiones de nanopartículas de ZnO en PC y de dispersiones de líquido iónico y nanopartículas de ZnO en PC. Estas nuevas dispersiones se caracterizaron antes de determinar sus propiedades mecánicas y tribológicas.

4.4.1. Nuevas dispersiones de nanopartículas de ZnO en policarbonato

La preparación de estas dispersiones se ha descrito en el apartado 3.3.1.4.2.

4.4.1.1. Criofractura

El tamaño y la morfología de las nanopartículas de ZnO comercial, se puede observar en la micrografía TEM de la figura 4.63.

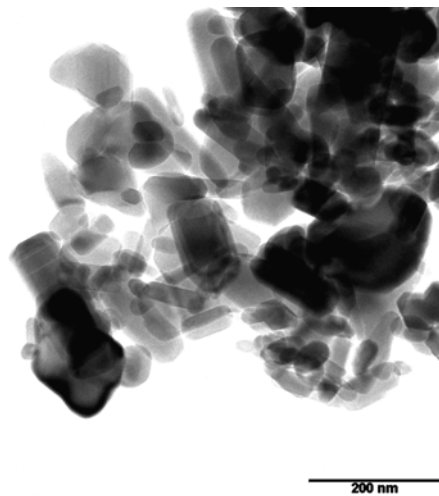


Figura 4.63. Micrografía TEM de las nanopartículas de ZnO comercial.

La distribución de las nanopartículas de ZnO en la matriz de PC se puede observar en la micrografía TEM que se muestra en la figura 4.64a, para el material que contiene una proporción del 0,5% de ZnO en peso. Como se puede ver, en la imagen ampliada que se muestra en la figura 4.64b, la geometría poliédrica de las nanopartículas de óxido de cinc se mantiene cuando éstas quedan embebidas en la matriz de PC.

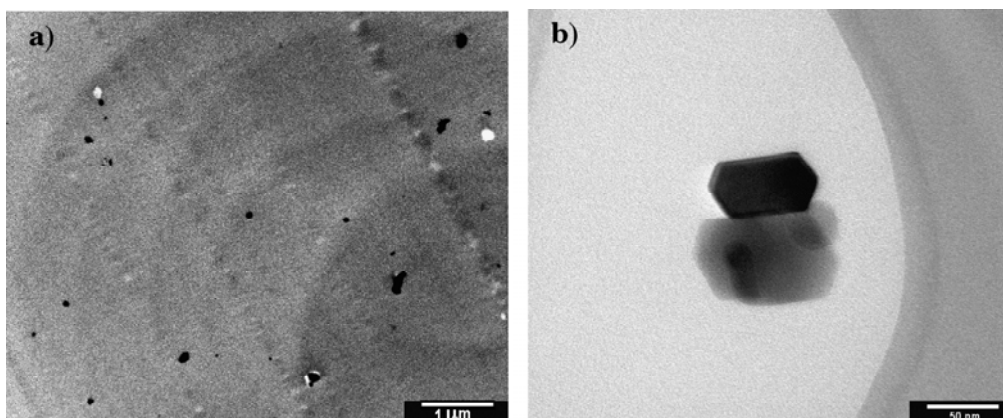


Figura 4.64. Micrografías TEM: a) Distribución de nanopartículas en lámina delgada de PC+0,5%ZnO; b) Imagen ampliada de la morfología de las nanopartículas de ZnO embebidas en la matriz de PC.

Analizada la superficie de criofractura de la muestra de PC+0,5%ZnO mediante microscopía SEM (figura 4.65a) y espectroscopía EDS (figura 4.65b) se ha podido comprobar la presencia de aglomerados de ZnO de tamaño microscópico en la matriz de PC.

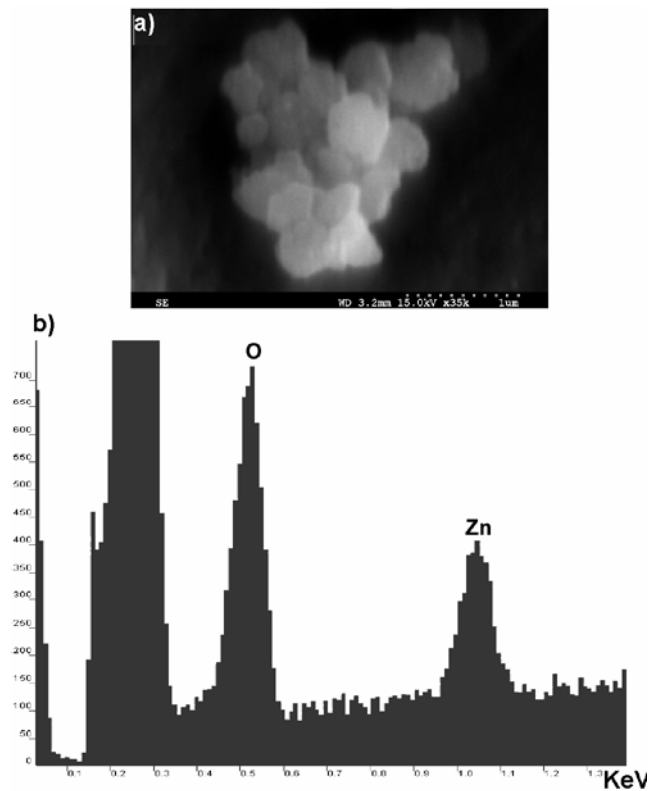


Figura 4.65. Criofractura de PC+0,5%ZnO: a) Micrografía SEM y b) Espectro EDS del aglomerado de nanopartículas.

En la figura 4.66 se muestra una micrografía SEM de la superficie de criofractura de la muestra PC+0,5%ZnO en la que se observa la presencia de aglomerados de gran tamaño (figura 4.67a), aglomerados que están formados principalmente por nanopartículas de ZnO, como se puede comprobar en el análisis elemental realizado mediante EDS (figura 4.67b).



Figura 4.66. Micrografía SEM de la superficie de criofractura de PC+0,5% ZnO.

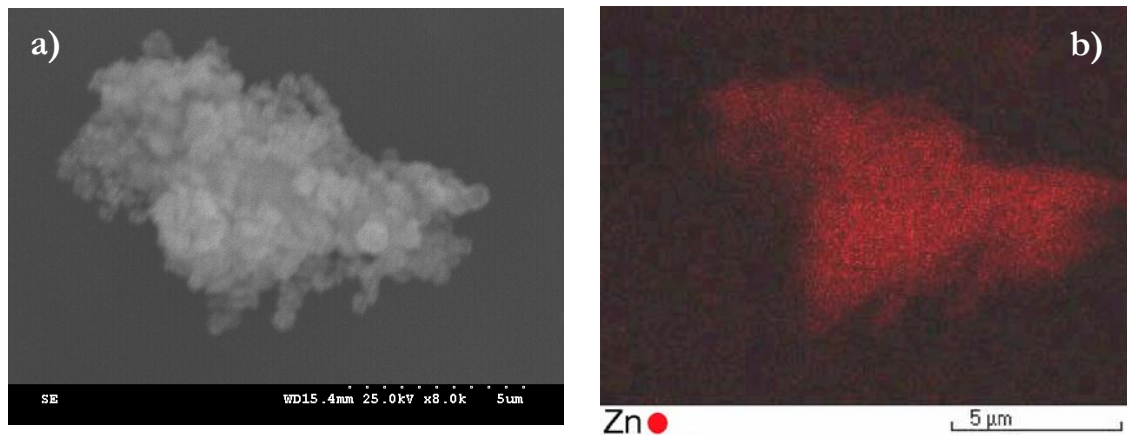


Figura 4.67. a) Superficie de criofractura de PC+0,5% ZnO ($\times 8000$); b) Mapa elemental de Zn (EDS).

4.4.1.2. Propiedades mecánicas

El efecto de las nanopartículas sobre las propiedades mecánicas del PC también se investigó obteniendo los valores de dureza y de las propiedades a tracción.

La tabla 4.20 muestra los cambios en los valores de dureza que experimenta el PC puro cuando se modifica con nanopartículas de ZnO.

Como puede observarse, la presencia de nanopartículas de ZnO inicialmente incrementa la dureza del policarbonato desde 81,5 a 85,1 con un contenido de 0,5%. Sin embargo, un 1% ZnO reduce considerablemente la dureza Shore D hasta 70,3. Estos resultados, junto con la alta estabilidad térmica (4.4.1.3) anticipan un mejor comportamiento tribológico para el caso de PC+0,5%ZnO frente al nanocomposite PC+1% ZnO.

Tabla 4.20. Resultados de dureza obtenidos en las muestras de PC puro y PC-ZnO.

Material	Dureza (Shore D)
PC	81,5
PC + 0,5% ZnO	85,1
PC + 1% ZnO	70,3

Las propiedades a tracción que se recogen en la tabla 4.21, muestran que el PC+0,5%ZnO tiene una resistencia a la tracción similar a la del PC puro, mientras que se incrementa la rigidez por reducción de la ductilidad como se puede ver por el mayor módulo y menor elongación a la ruptura que presenta.

Cuando se incrementa la proporción de ZnO hasta el 1%, se produce una importante reducción tanto en la resistencia a la tracción como en la ductilidad. Estos resultados son similares a resultados previos sobre las propiedades mecánicas de algunas dispersiones [172] de polímeros con rellenos rígidos, los cuales indican que dichos rellenos provocan una reducción en los valores de la resistencia a la tracción y ductilidad. En este caso, la presencia

de aglomerados de nanopartículas de ZnO podría ser la responsable por la pérdida de ductilidad.

Tabla 4.21. Propiedades a tracción de PC puro y de nanocomposites de PC-ZnO.

Material	Resistencia a la tracción (MPa)	Modulo de Young (MPa)	Elongación a la ruptura (%)
PC	60,7 (3,25)	1624,8 (3,57)	75,1 (0,50)
PC+0,5%ZnO	61,0 (3,04)	1957,4 (2,56)	16,3 (0,53)
PC+1%ZnO	28,4 (4,53)	1770,1 (4,89)	2,1 (1,21)

4.4.1.3. Propiedades térmicas

Se ha estudiado la influencia que las nanopartículas de ZnO muestran sobre las propiedades térmicas del PC puro. Para ello se ha realizado el correspondiente estudio térmico de las muestras mediante DSC y TGA.

En la figura 4.68, se puede ver el descenso que experimenta la temperatura de transición vítrea de los nanocomposites con respecto al PC puro. Después de un descenso de 5°C para el PC+0,1%ZnO, la T_g decrece linealmente conforme aumenta el contenido en ZnO, con reducciones de 2 y 3 °C para PC+0,5%ZnO y PC+1%ZnO, respectivamente. La máxima reducción de 10 °C corresponde a la muestra con el mayor contenido en ZnO, esto es, con el 5% en peso. Estos resultados indican que se produce un incremento en la movilidad de las cadenas del polímero debido a la presencia del aditivo.

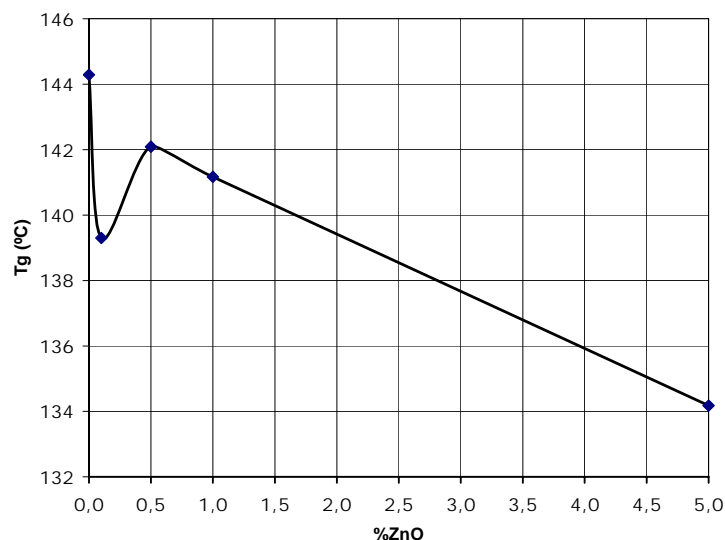


Figura 4.68. Influencia del contenido de nanopartículas de ZnO en la T_g del PC.

Estudios previos sobre la estabilidad térmica de los nanocomposites de otros polímeros con ZnO muestran resultados que dependen del polímero base, de la morfología de la nanopartículas y de las condiciones de proceso. Así, de acuerdo con los resultados obtenidos, Chae y Kim. [173] han encontrado recientemente que la adición de nanopartículas de ZnO al poliácrlonitrilo, reduce los valores de la T_g, con una reducción máxima de 13°C en presencia

de un 5% en peso de ZnO. Por otra parte, Ma y col. [174] han publicado que, para nanocomposites de poliestireno-ZnO, tanto la T_g como la temperatura de decomposición (T_d) aumentan con la proporción de ZnO.

Finalmente, Xiong y col. [175] encontraron que, para composites de latex de poli(estirenobutil-acrilato) con nano-ZnO, el efecto de ZnO en los valores de la T_g dependía del tamaño y de la dispersión de las nanopartículas, obteniendo mayores valores para la T_g cuando mejor es la dispersión.

Las temperaturas de decomposición (calculadas como aquellas a las que se produce la mitad de la pérdida de peso total en el intervalo de temperaturas considerado) de las nuevas dispersiones PC+ZnO disminuyen conforme aumenta el contenido de nanopartículas de ZnO (figura 4.69). Así, se produce una reducción máxima de 35°C en la T_d para un contenido del 5% en peso de ZnO.

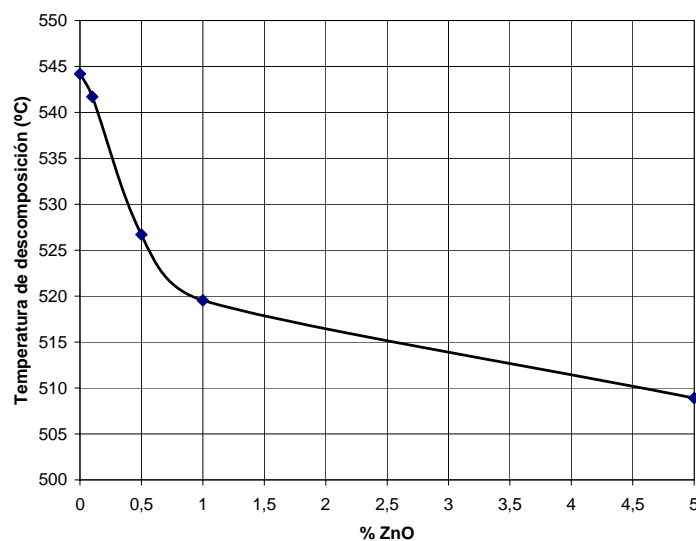


Figura 4.69. Influencia del contenido de nanopartículas de ZnO en la T_d del PC.

El empleo de nanopartículas no modificadas de ZnO con gran área superficial en la preparación de nanocomposites PC-ZnO conlleva la formación de grandes agregados, tal y como se pudo comprobar en la caracterización por microscopía TEM, que podrían ser los responsables de la pérdida registrada en la estabilidad térmica de las muestras.

4.4.1.4. Propiedades dinámico-mecánicas

Los resultados de los ensayos de DMA obtenidos para el policarbonato se muestran en la figura 4.70, donde aparecen representadas las variaciones del módulo de almacenamiento E' , módulo de pérdida E'' y tangente de δ en función de la temperatura. Los ensayos se realizaron en un rango de temperaturas de -140°C a 170°C a una frecuencia de 1 Hz, con una velocidad de enfriamiento de $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y utilizando el modo de viga empotrada simple (apartado 3.3.2.1.3).

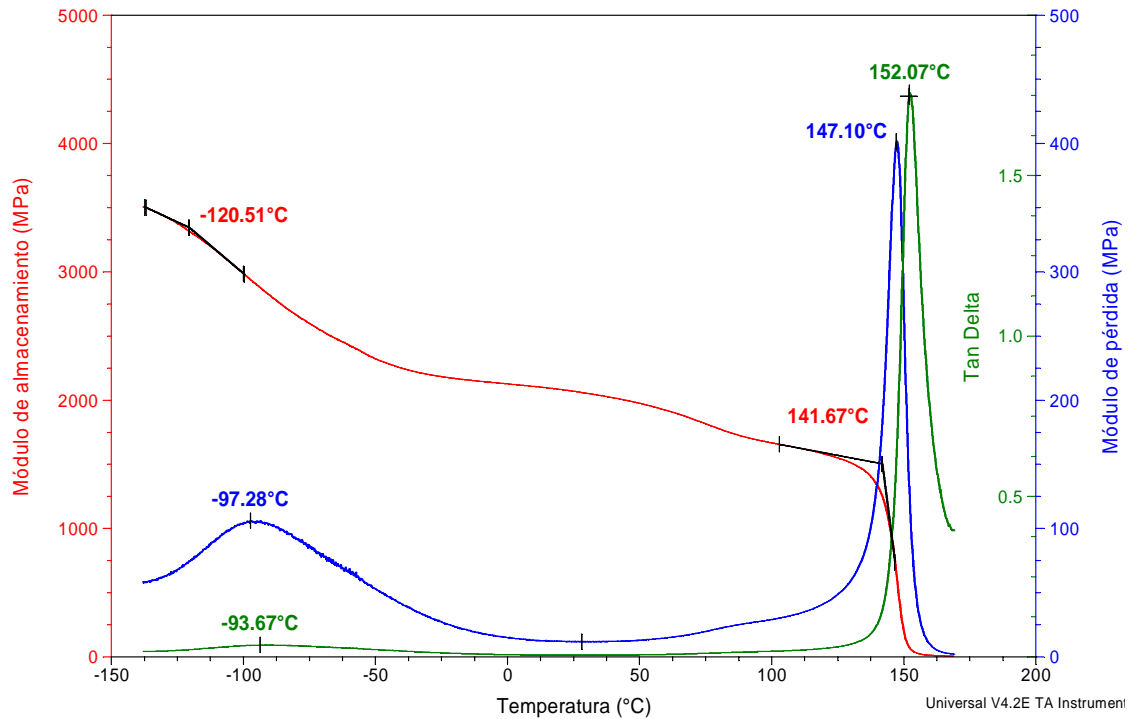


Figura 4.70. Propiedades dinámico-mecánicas de PC.

En el termograma mostrado, se observan las transiciones que transcurren en el rango de temperaturas estudiadas, utilizando los métodos de cálculo indicados anteriormente para el caso de la resina epoxi, esto es, inicio de la transición en E' , máximo del pico de E'' y máximo de la tangente de pérdida ($\tan \delta$). En la tabla 4.22, se presentan los datos obtenidos para cada una de las transiciones, a partir de los máximos del módulo de pérdida E'' .

Tabla 4.22. Principales transiciones en PC.

	Transición α (°C)	Transición β (°C)
PC	147,10	- 97,28

La transición α (T_g) que presenta el PC oscila entre 141,67°C cuando se considera el inicio de la transición de E' y 152,07°C para el caso de estimar el máximo del pico de la tangente de δ . La transición β , que se considera una transición de tipo secundario, está relacionada con el movimiento de unos pocos monómeros de la cadena del polímero o con movimientos de grupos laterales. Estos movimientos son importantes porque los polímeros tenaces como es el caso del PC y con alta resistencia al impacto presentan estas transiciones β a temperaturas bajas, por lo que el rango de trabajo del material es amplio. Esto explica en parte por qué el PC es muy utilizado en ventanas técnicas con gran tenacidad, aunque las temperaturas de servicio estén por debajo de su T_g .

4.4.2. Efecto del líquido iónico en la estructura y propiedades térmicas de los nanocomposites de PC-ZnO

La preparación de estas nuevas dispersiones de ZnO y LI4 en PC se ha descrito en el apartado 3.3.1.4.3.

4.4.2.1. Criofractura

En las muestras de PC+0,5%Zn+1,5%LI4 se observa un modo de fractura más dúctil, donde no se aprecian grandes agregados sino nanopartículas de forma redondeada (ver figura 4.71).

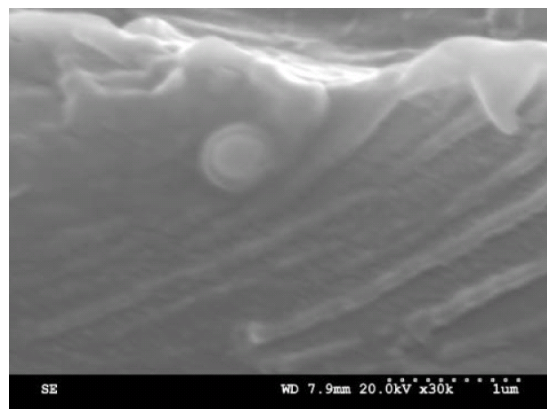


Figura 4.71. Micrografía SEM de la superficie de criofractura de PC+0,5%ZnO+1,5%LI4.

En la caracterización de las muestras de PC+0,5%Zn+1,5%LI4, se ha podido comprobar una distribución de nanopartículas muy parecida a las muestras de PC+0,5%ZnO (figura 4.64a). Al igual que en las muestras de PC+0,5%ZnO, las nanopartículas se distinguen como puntos oscuros en la matriz de PC, como se puede observar en la micrografía TEM de la figura 4.72a, obtenida a menor número de aumentos.

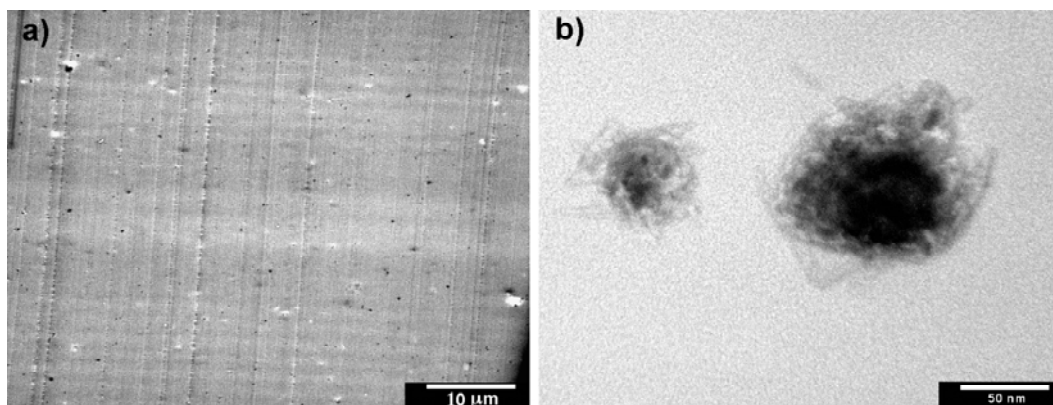


Figura 4.72. Micrografías TEM de una lámina delgada de PC+0,5%ZnO+1,5%LI4: a) Distribución de nanopartículas de ZnO; b) Tamaño y morfología de las nanopartículas.

En estas nanopartículas de ZnO modificadas por el LI4, se observa cómo desaparece la morfología poliédrica con aristas agudas de las nanopartículas puras (figura 4.64b), para presentar una morfología más redondeada con agregados de nanofilamentos en las capas más externas de las partículas (figura 4.72b).

El estudio de la morfología de las nanopartículas mediante microscopía TEM se ha combinado con el análisis EDS en un intento por determinar la interacción entre las nanopartículas y el LI4.

En la tabla 4.23 se muestran los resultados del análisis EDS realizado a la muestra PC+0,5%ZnO+1,5%LI4.

Tabla 4.23. Análisis EDS de elementos (% en peso) de la muestra PC+0,5%ZnO+1,5%LI4.

	F	P	Zn
Nanopartícula	1,9	1,3	60,3
Matriz	1,6	0,7	7,1
Interfase	6,5	1,6	50,3

Aunque no se trata de una técnica cuantitativa, en los datos del análisis EDS recogidos en la tabla 4.23, se muestra que hay un incremento en los contenidos de flúor y fósforo en la interfase que se forma entre las nanopartículas y la matriz polimérica. Esto parece indicar que la interacción entre las nanopartículas y el líquido iónico podría explicar los cambios en el tamaño y la morfología observados en las nanopartículas de ZnO. La síntesis de nanopartículas de ZnO con diferentes morfologías [149] y, en particular, la influencia de las reacciones con el líquido iónico sobre los cambios morfológicos de las nanopartículas de ZnO está siendo objeto de investigación [176].

Sería de esperar que el nuevo nanocomposite PC+0,5%ZnO+1,5%LI4 presentase mejores propiedades tribológicas que PC+0,5%ZnO dada la naturaleza menos abrasiva de las nanopartículas debido a su morfología redondeada y su menor tendencia a formar aglomerados.

4.4.2.2. Propiedades térmicas

En la tabla 4.24 se muestra la influencia que tienen los aditivos (ZnO y LI4) utilizados en la preparación de los nuevos nanocomposites de PC, sobre la temperatura de transición vítrea y la temperatura de descomposición del PC puro.

Tabla 4.24. Propiedades térmicas de los nanocomposites de PC estudiados.

Propiedades térmicas	PC	PC+0,5%ZnO	PC+0,5%ZnO +1,5%LI4
T _g (°C)	144,3 (0,1)	142,1 (0,2)	133,5 (0,2)
Temperatura de descomposición (°C)	544,2 (3,8)	526,7 (4,2)	492,8 (3,2)

Estos resultados muestran un cambio significativo en la movilidad de las cadenas en la presencia de nanopartículas de ZnO [177], movilidad que se ve acrecentada cuando se añade el líquido iónico LI4. Este efecto plastificante de los líquidos iónicos ha sido previamente descrito para otros termoplásticos [103,171] y se ha observado también para PA6 (apartado 4.3.3).

4.4.3. Propiedades tribológicas de PC a temperatura variable

4.4.3.1. Ensayos en seco a temperatura variable

La tabla 4.25 recoge los valores medios de los coeficientes de fricción y del factor de desgaste obtenidos para los ensayos realizados en las condiciones que se muestran. Las temperaturas a las que se realizaron los ensayos (- 35, 25 y 100 ° C) se seleccionaron a partir de los valores de la $\tan \delta$ obtenidos en los análisis dinámico-mecánicos realizados a las muestras de PC puro (figura 4.70), ya que no presenta variaciones en ese intervalo de temperaturas.

Tabla 4.25. Coeficientes de fricción y desgaste de PC/AISI 316L en función de la temperatura.

Carga: 2,45 N	Velocidad: 0,10 m/s		Distancia: 20 m
Temperatura (° C)	- 35	25	100
μ	0,37 (0,102)	0,48 (0,065)	0,12 (0,010)
k (mm ³ /Nm)	$1,32 \times 10^{-3}$ ($2,00 \times 10^{-4}$)	$2,74 \times 10^{-3}$ ($3,85 \times 10^{-4}$)	$1,83 \times 10^{-3}$ ($2,60 \times 10^{-4}$)

Como se puede observar en la figura 4.73, el coeficiente de fricción en las muestras de PC puro presenta una variación significativa con la temperatura. Así, mientras que en los ensayos programados a temperatura ambiente y a temperaturas criogénicas el coeficiente de fricción crece con la distancia de deslizamiento, en el caso de los ensayos realizados a alta temperatura éste se mantiene prácticamente constante durante todo el ensayo.

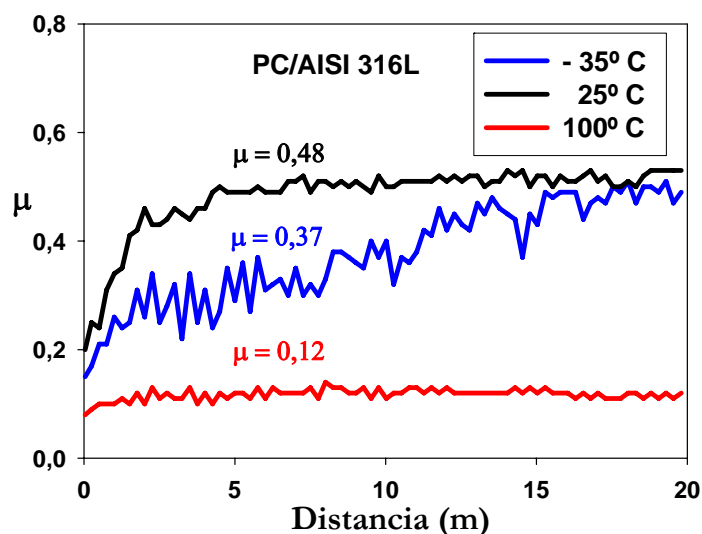


Figura 4.73. Valores de fricción frente a distancia de deslizamiento y valores medios de fricción para ensayos PC/AISI 316L en función de la temperatura.

En los ensayos a temperatura ambiente, el coeficiente de fricción crece en los primeros 5 metros y se estabiliza durante el resto del recorrido obteniéndose un valor promedio de 0,48. En los ensayos a -35°C , el incremento del coeficiente de fricción es más regular y se mantiene durante todo el ensayo, obteniéndose un valor promedio de 0,37. En los ensayos realizados a 100°C , se obtiene un valor promedio de 0,12.

Los ensayos a temperatura variable se han realizado bajo una carga de 2,45 N y para unas distancias cortas de deslizamiento, de 20 m. Bajo estas condiciones suaves, el factor de desgaste obtenido en los ensayos realizados a temperatura ambiente es el doble de los obtenidos a baja y alta temperatura.

La reducción de los coeficientes de fricción del PC contra acero a temperaturas criogénicas puede deberse a un proceso de endurecimiento superficial, previamente descrito en la poliamida 6 [77]. La reducción en la fricción observada en el polímero puro a 100°C podría atribuirse a un reblandecimiento térmico de las asperezas superficiales, observándose que la huella de desgaste queda recubierta de una capa deformada plásticamente (figura 4.74).

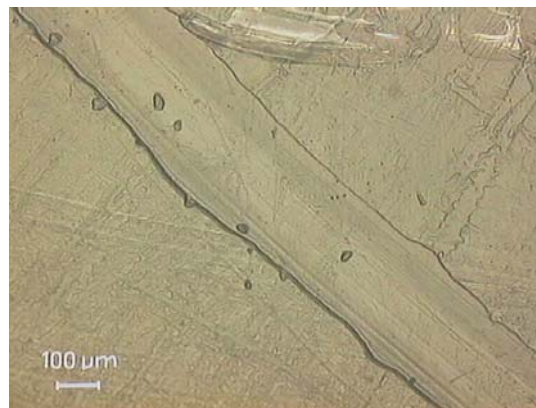


Figura 4.74. Micrografía óptica de la huella de desgaste del ensayo PC/AISI 316L a 100°C (2,45 N; $0,10\text{ ms}^{-1}$; 20 m).

En las micrografías de la huella de desgaste correspondiente a los ensayos a temperatura ambiente (figura 4.75) se puede observar la diferencia en el mecanismo de desgaste respecto a los ensayos a alta temperatura.

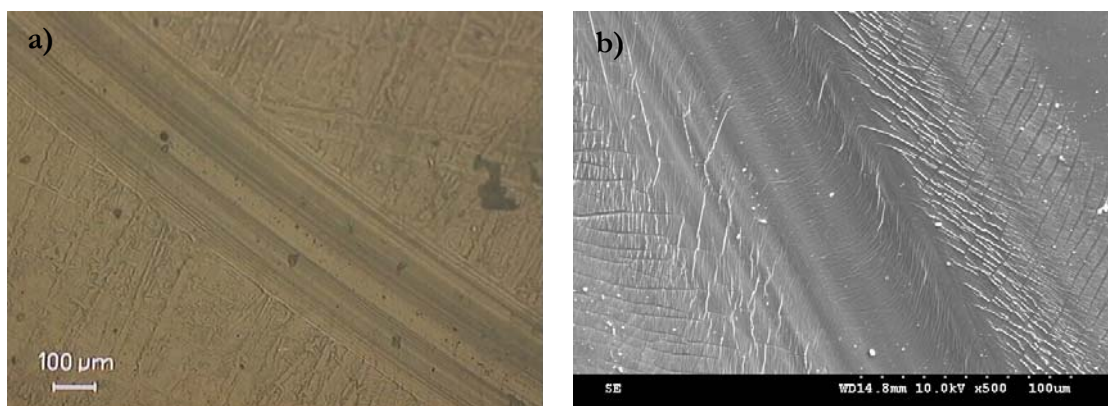


Figura 4.75. Micrografías de la huella de desgaste PC/AISI 316L a 25°C : a) Óptica; b) SEM (2,45 N; $0,10\text{ ms}^{-1}$; 20 m).

La micrografía óptica (figura 4.75a) muestra la presencia de surcos paralelos en el interior de la huella típicos de un mecanismo de abrasión, mientras que en la micrografía SEM (figura 4.75b) aparece un mecanismo de desgaste por fatiga mediante propagación de grietas.

4.4.3.2. Ensayos con lubricación a temperatura ambiente

LI4

En la tabla 4.26 se recogen los parámetros de ensayo y los valores medios de los coeficientes de fricción obtenidos en los ensayos de PC puro contra acero AISI 316L, en seco y utilizando un líquido iónico (LI4) puro como lubricante del par de contacto.

Tabla 4.26. Valores medios de fricción del par PC/AISI 316L.

Carga: 0,98 N	Velocidad: 0,10 m/s	Distancia: 500 m
		μ
PC/AISI 316L		1,017 (0,139)
PC/LI4/AISI 316L		0,106 (0,002)

En los registros obtenidos para el coeficiente de fricción con la distancia de deslizamiento se observa un comportamiento distinto. Mientras que en los ensayos realizados en seco, los valores de fricción crecen de forma lineal con la distancia, para estabilizarse en valores altos hasta el final de los ensayos, en los ensayos con lubricación, los valores de fricción se mantienen constantes desde el principio hasta el final de los mismos.

Si se comparan los valores obtenidos, se puede comprobar la capacidad lubricante del LI4 ya que su empleo reduce el coeficiente de fricción en un 89,58 %.

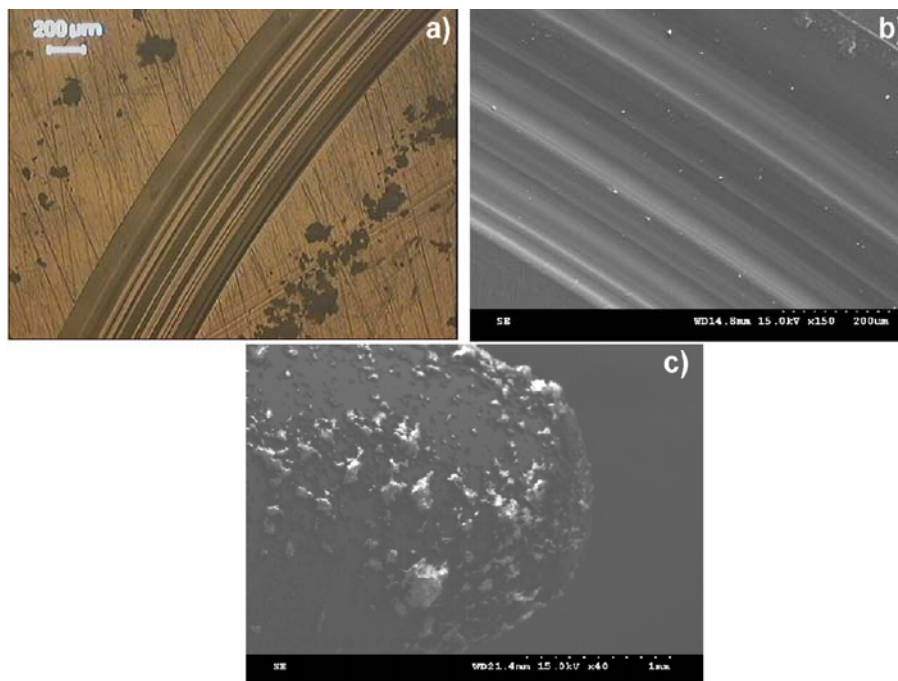


Figura 4.76. Micrografías de la huella de desgaste y punzón en ensayos en seco PC/AISI 316L: a) Micrografía óptica; b) Micrografía SEM; c) Micrografía SEM del punzón. (0,98 N; 0,10 ms⁻¹; 500 m)

En cuanto al desgaste, se produce un descenso en el factor de desgaste de unos seis órdenes de magnitud, pasando desde un valor $2,58 \times 10^{-3}$ para el ensayo en seco (figura 4.76) a $6,65 \times 10^{-9}$ ($\text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$) para el ensayo con lubricación externa (figura 4.77).

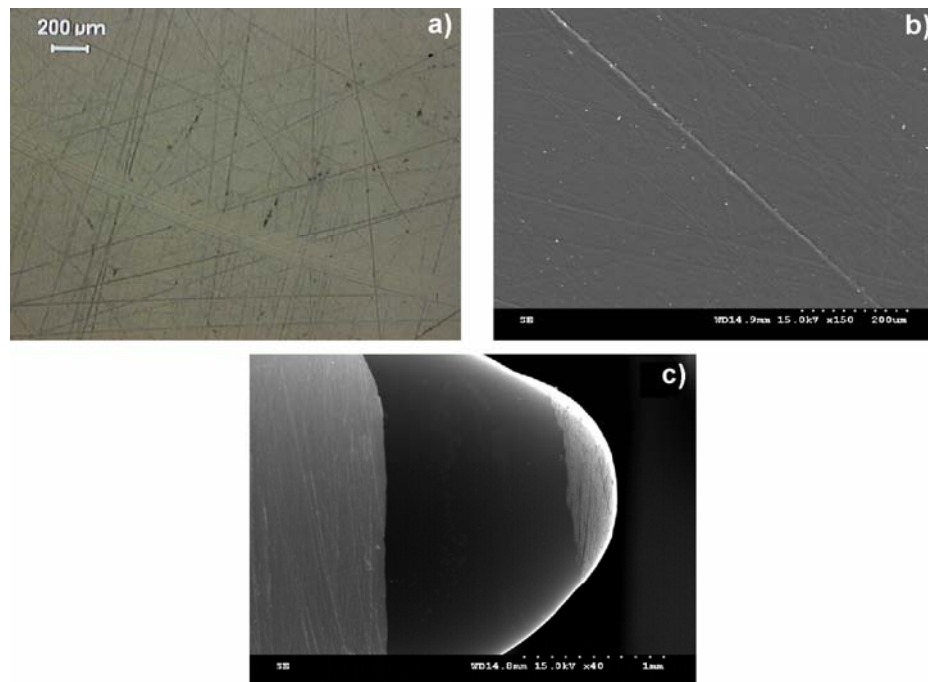


Figura 4.77. Micrografías de la huella de desgaste y punzón en ensayos PC/LI4/ AISI 316L: a) Micrografía óptica; b) Micrografía SEM; c) Micrografía SEM del punzón. (0,98 N; 0,10 ms^{-1} ; 500 m)

LI4+ZnO

En la tabla 4.27 se recogen las condiciones y los valores medios de los coeficientes de fricción obtenidos para los ensayos de lubricación externa realizados con LI4 puro y con la suspensión ZnO-LI4 (1:100).

Para homogeneizar la suspensión de un 1% en peso de ZnO en LI4, la mezcla se dispersó por ultrasonidos durante 10 minutos a temperatura ambiente.

Tabla 4.27. Coeficientes de fricción de PC/ Acero AISI 316L con lubricación externa.

Carga: 2,45 N		Velocidad: 0,10 m/s	Distancia: 500 m
μ	LI4		ZnO-LI4 (1:100)
	0,070 (0,002)		0,115 (0,005)

Los valores de la tabla 4.27 muestran cómo el coeficiente de fricción aumenta en un 64,3% en el caso de emplear nanopartículas de ZnO como aditivo de LI4.

Este aumento que se produce en los valores de fricción puede atribuirse a la transformación que experimentan las nanopartículas de ZnO puras, tal y como se ha podido comprobar en el estudio realizado sobre la estabilidad de estas nanopartículas en el líquido iónico LI4 y que se discute en el apartado 4.4.6.

4.4.3.3. Ensayos de lubricación con LI4 a temperatura variable

En la tabla 4.28 se muestran los valores medios de los coeficientes de fricción y del factor de desgaste obtenidos para los ensayos realizados.

Tabla 4.28. Coeficientes de fricción y desgaste de PC/LI4/ AISI 316 L en función de la temperatura.

Carga: 2,45 N	Velocidad: 0,10 m/s		Distancia: 20 m
Temperatura (° C)	- 35	25	100
μ	0,173 (0,193)	0,041 (0,002)	0,049 (0,009)
k (mm ³ /Nm)	$2,58 \times 10^{-4}$ ($4,25 \times 10^{-5}$)	$3,13 \times 10^{-4}$ ($5,28 \times 10^{-5}$)	$1,18 \times 10^{-3}$ ($1,60 \times 10^{-4}$)

Como se puede observar en la figura 4.78, los valores obtenidos para los coeficientes de fricción en los ensayos realizados a 25 y 100°C apenas muestran variación con la distancia, presentando unos valores promedio de 0,041 y 0,049 respectivamente. Para los ensayos realizados a -35° C, se observa la gran variación que experimenta el coeficiente de fricción en los primeros metros de deslizamiento, para estabilizarse posteriormente y presentar un valor promedio de 0,173. LI4 reduce los coeficientes de fricción y las tasas de desgaste de PC frente a acero inoxidable AISI 316L, a todas las temperaturas (ver tabla 4.25 y figura 4.73).

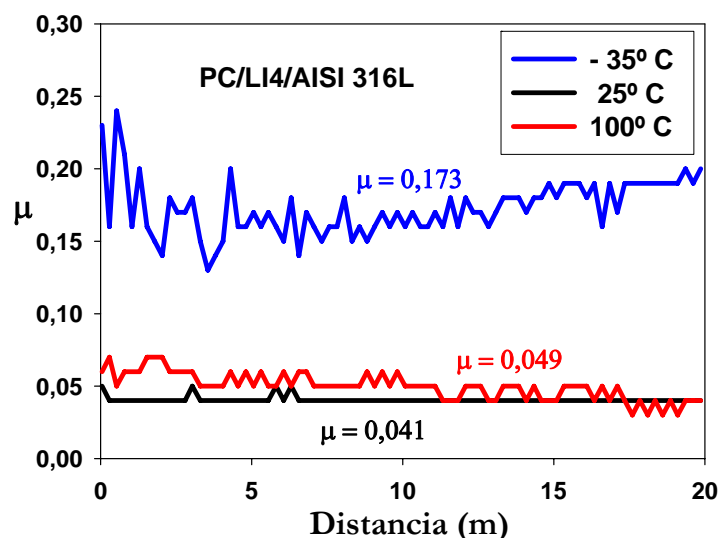


Figura 4.78. Valores de fricción frente a distancia de deslizamiento y valores medios de fricción para ensayos PC/LI4/ AISI 316L en función de la temperatura.

Los ensayos con lubricación a temperatura variable se han realizado con las mismas condiciones que los ensayos en seco (apartado 4.4.3.1). Bajo estas condiciones suaves, los deslizamientos ocurren en la ausencia de desgaste sin que se haya retirado material (figura 4.79).

Los valores de desgaste de la tabla 4.28 son los calculados a partir de la banda de deformación superficial que se aprecia en la micrografía de la figura 4.79. El daño superficial es considerablemente menor al observado para PC/AISI 316L en seco (ver figura 4.75).

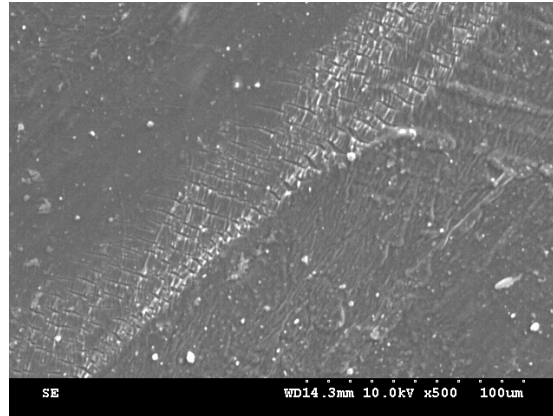


Figura 4.79. Micrografía SEM de la huella de desgaste PC/LI4/AISI 316L a 25°C.
(2,45 N; 0,10 ms⁻¹; 20 m)

4.4.4. Propiedades tribológicas de las nuevas dispersiones de ZnO en policarbonato

4.4.4.1. Ensayos punzón sobre disco

4.4.4.1.1. PC puro y modificado con ZnO contra acero AISI 52100

De los ensayos realizados en seco a temperatura ambiente, se puede comprobar que se obtienen altos coeficientes de fricción y elevadas tasas de desgaste (tabla 4.29). Los coeficientes de fricción obtenidos para los composites son similares al valor que se obtiene para el PC puro.

Tabla 4.29. Coeficientes de fricción y desgaste de PC/AISI 52100 en función del contenido de ZnO.

Carga: 0,98 N	Velocidad: 0,10 m/s	Distancia: 500 m
Material	μ	k (mm ³ /Nm)
PC	1,01 (0,09)	4,67 x 10 ⁻³ (2,01 x 10 ⁻⁴)
PC+0,5% ZnO	0,96 (0,12)	1,11 x 10 ⁻³ (1,89 x 10 ⁻⁴)
PC+1% ZnO	0,95 (0,08)	3,94 x 10 ⁻³ (2,23 x 10 ⁻⁴)

En estudios previos [178] no se ha encontrado relación directa entre la resistencia mecánica y la fricción y el desgaste abrasivo en el PC puro. En este caso, el valor más bajo para la tasa de desgaste (tabla 4.29) corresponde al PC+0,5%ZnO, justo el material que presenta mayor dureza (tabla 4.20), tensión de rotura y módulo (tabla 4.21).

En la figura 4.80 se compara el principal mecanismo de desgaste que opera en cada caso. Como se puede comprobar, en el PC puro se muestra una huella de desgaste relativamente pulida y ancha. La anchura de la huella de desgaste se reduce en el caso de PC+0,5%ZnO, pero muestra una superficie más rugosa con partículas de desgaste atrapadas dentro del área de contacto. Finalmente, en la muestra PC+1%ZnO se observa una huella de anchura mayor con surcos paralelos correspondientes a un mecanismo de desgaste por abrasión.

Los ángulos agudos de las nanopartículas de ZnO podrían producir un efecto de arado que contribuye al desgaste abrasivo severo que se observa para el caso de PC+1%ZnO. En estudios previos, Bahadur y col. [179] han encontrado que la tasa de desgaste de la PPS decrece cuando se utilizan nanopartículas de TiO_2 y CuO como rellenos, pero se incrementa en el caso de utilizar nanopartículas de ZnO y SiC, que son más duras.

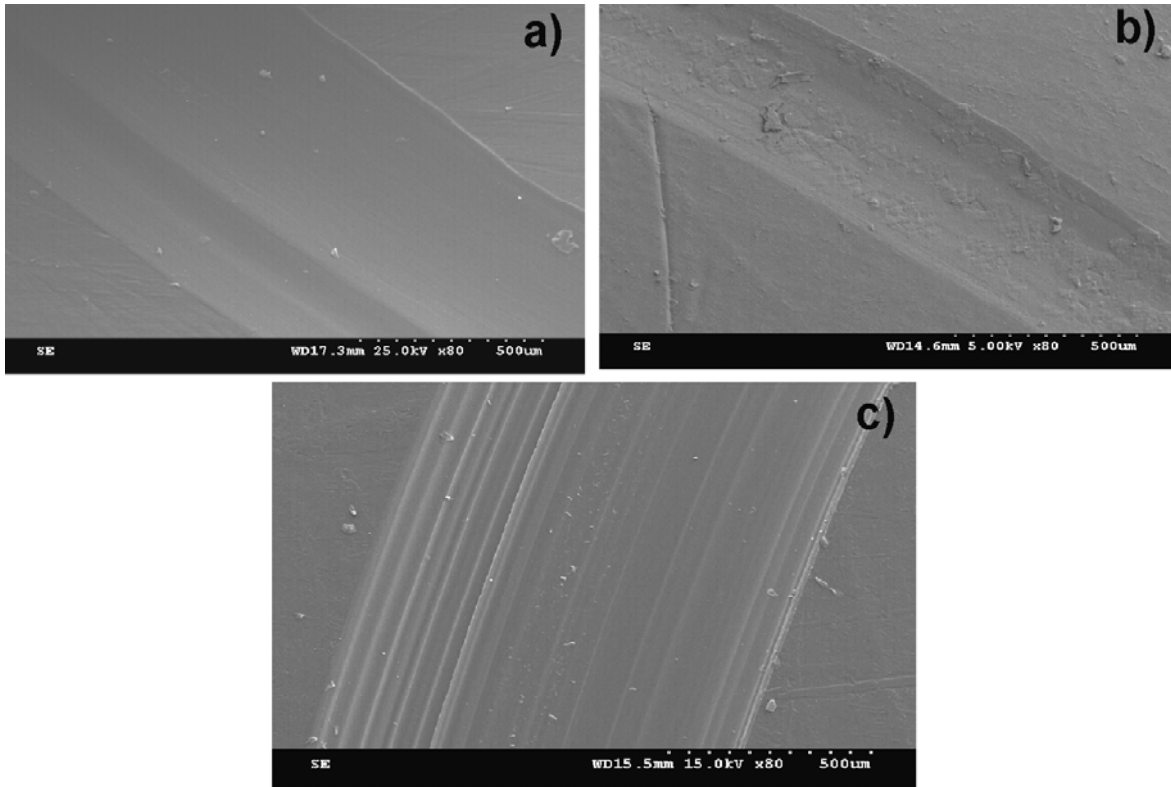


Figura 4.80. Huellas de desgaste producidas en muestras después de los ensayos punzón sobre disco realizados:
a) PC puro; b) PC+0,5%ZnO; c) PC+1%ZnO. (0,98 N; 0,10 ms^{-1} ; 500 m)

4.4.4.1.2. PC puro y modificado con ZnO contra acero AISI 316L

Cuando se determinó la resistencia al desgaste del nanocomposite PC+0,5%ZnO bajo la configuración punzón sobre disco, los valores obtenidos para los coeficientes de fricción en seco y las tasas de desgaste contra punzón de acero AISI 316L fueron del mismo orden de magnitud que los que se obtuvieron para el PC puro (tabla 4.30).

Tabla 4.30. Coeficientes de fricción y desgaste de PC/ AISI 316L.

Carga: 0,98 N	Velocidad: 0,10 m/s	Distancia: 500 m
Material	μ	k ($\text{mm}^3/\text{N.m}$)
PC	1,02 (0,023)	$2,58 \times 10^{-3}$ ($1,2 \times 10^{-7}$)
PC+0,5% ZnO	0,90 (0,037)	$5,81 \times 10^{-3}$ ($2,8 \times 10^{-7}$)

4.4.4.2. Ensayos segmento-anillo

A la vista de los resultados obtenidos en los ensayos de tipo punzón sobre disco, se seleccionó el nanocomposite PC+0,5%ZnO para estudiar su resistencia al desgaste bajo otras configuraciones de contacto.

El ensayo de segmento-anillo se utilizó para determinar el grado de desgaste en función del producto P·V [165]. Las condiciones de deslizamiento bajo esta configuración son más suaves que en los ensayos punzón sobre disco, con presiones de contacto mucho más bajas.

En la tabla 4.31 se recogen los parámetros de ensayo, así como los valores de coeficiente de fricción y tasa de desgaste obtenidos para las muestras ensayadas.

Tabla 4.31. Coeficientes de fricción y tasa de desgaste ensayos segmento-anillo.

Presión contacto: 2,1 MPa		Velocidad: 360 rpm	LPV: 2 MPa·m/min
Anillo	Segmento	μ	W ($\mu\text{m}/\text{m}$)
AISI 1015	PC	0,69 (1,56)	0,19 (0,05)
	PC+0,5% ZnO	0,27 (1,08)	0,09 (0,02)

Como puede observarse, los valores de los coeficientes de fricción están muy por debajo de los obtenidos en los ensayos punzón sobre disco. La adición de un 0,5 % de nanopartículas de ZnO reduce claramente, tanto la tasa de desgaste como el coeficiente de fricción (ver tabla 4.31). Estas reducciones de fricción y desgaste están relacionadas con los diferentes mecanismos que operan en cada caso (figura 4.81).

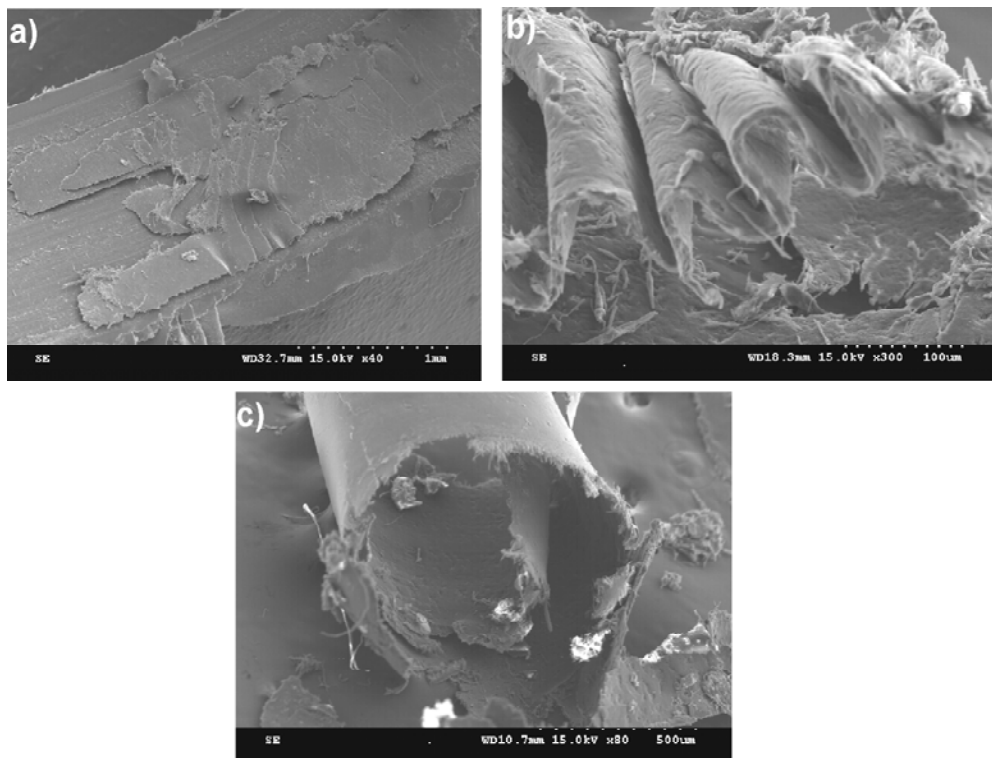


Figura 4.81. PC puro después del ensayo segmento-anillo: a) Superficie desgastada; b) Material de desgaste en forma de láminas plegadas y c) en forma de láminas enrolladas.

Como se puede apreciar en la figura 4.81a, el PC puro sufre un mecanismo de delaminación, con arranque de gruesas capas de material. Estas capas de material se pliegan (figura 4.81b) o enrollan (figura 4.81c) sobre sí mismas, incrementando la rugosidad de la zona de contacto, hasta que finalmente son expulsadas de la misma.

La presencia de las nanopartículas de ZnO previene el arranque masivo de material, de forma que la superficie presenta un aspecto pulido (figura 4.82a) con pequeñas partículas de desgaste en forma de filamentos muy delgados (figura 4.82b).

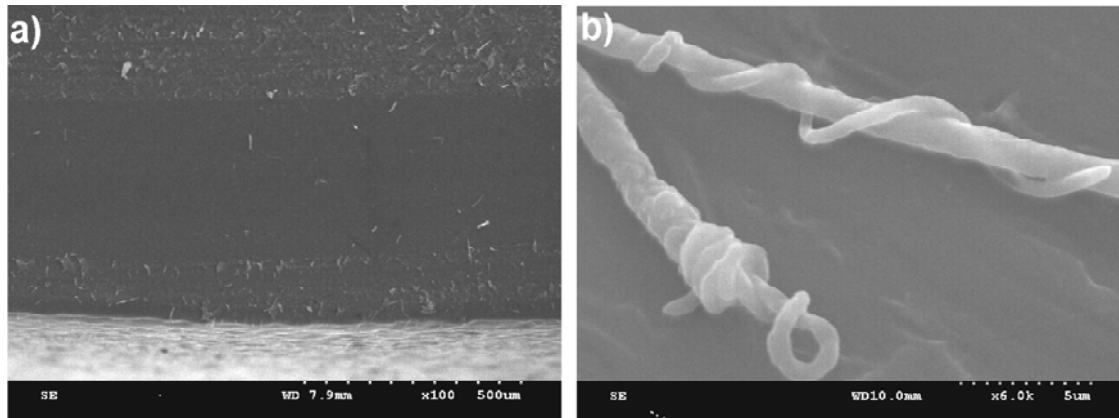


Figura 4.82. PC puro después del ensayo segmento-anillo: a) Superficie desgastada; b) Material de desgaste en forma de filamentos.

La figura 4.83 muestra la superficie del anillo de acero AISI 1015 tras el ensayo contra el segmento de PC+0,5%ZnO. Se observan partículas de PC adheridas, pero no la formación de una película de transferencia continua.

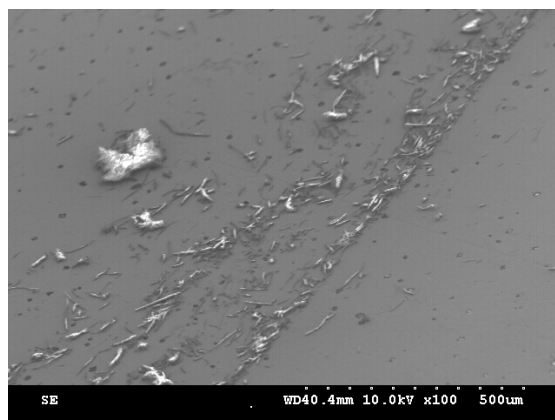


Figura 4.83. Micrografía SEM del anillo de acero tras el ensayo contra PC+0,5%ZnO.

4.4.4.3. Ensayos de rayado

En el presente apartado se describen los resultados de los ensayos de rayado realizados en las muestras de PC puro y PC+0,5%ZnO en las direcciones y condiciones descritas en el apartado 3.3.3.7.3. En los ensayos de rayado se determina la profundidad de penetración del indentador así como la profundidad residual tras la recuperación viscoelástica del polímero, magnitudes que se definieron en el apartado 3.3.3.3.

4.4.4.3.1. Efecto de la velocidad bajo carga progresiva creciente

Los ensayos de tipo progresivo se realizaron variando la carga de 0,03 a 30 N a lo largo de una longitud de 5 mm, y en sentido longitudinal en la zona del cuerpo central de la probeta de tracción (ver figura 3.83, apartado 3.3.3.7.3). Las velocidades de aplicación de la carga fueron 5 y 15 N/min, lo que significa una velocidad de desplazamiento del indentador de 0,42 mm/min y 2,5 mm/min, respectivamente.

En la figura 4.84 se presentan los valores obtenidos para la profundidad de penetración en los ensayos longitudinales realizados en las muestras de PC puro (figura 4.84a) y de PC+0,5%ZnO (figura 4.84b).

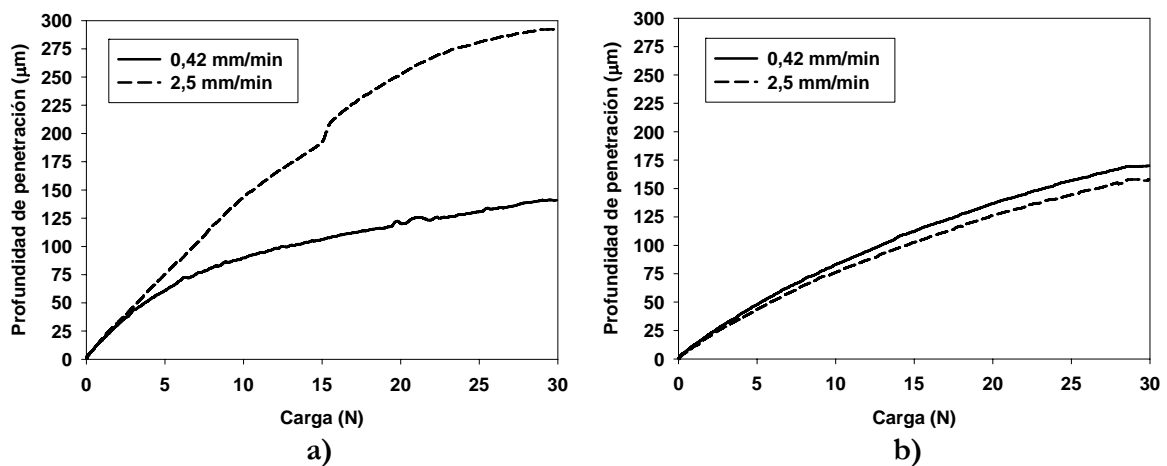


Figura 4.84. Profundidad de penetración en ensayos progresivos longitudinales: a) PC; b) PC+0,5%ZnO.

Como se puede observar en la figura 4.84, en el caso del PC puro (4.84a), la profundidad de penetración para 2,5 mm/min es ostensiblemente mayor (un 56%) que para el nanocomposite PC+ZnO (4.84b), en todo el rango de cargas aplicadas. Sin embargo, a baja velocidad de desplazamiento del indentador, los valores son similares para ambos materiales.

En la figura 4.85 se muestran los resultados obtenidos para la profundidad residual, esto es, la profundidad de la huella tras la recuperación viscoelástica, para cada uno de los materiales. En el caso del PC puro (figura 4.85a) se puede apreciar cómo a una velocidad de 2,5 mm/min el daño final provocado es un 64% superior que en el caso de PC+0,5%ZnO (figura 4.85b). En el caso de la velocidad más baja, no se aprecian diferencias entre los dos materiales estudiados.

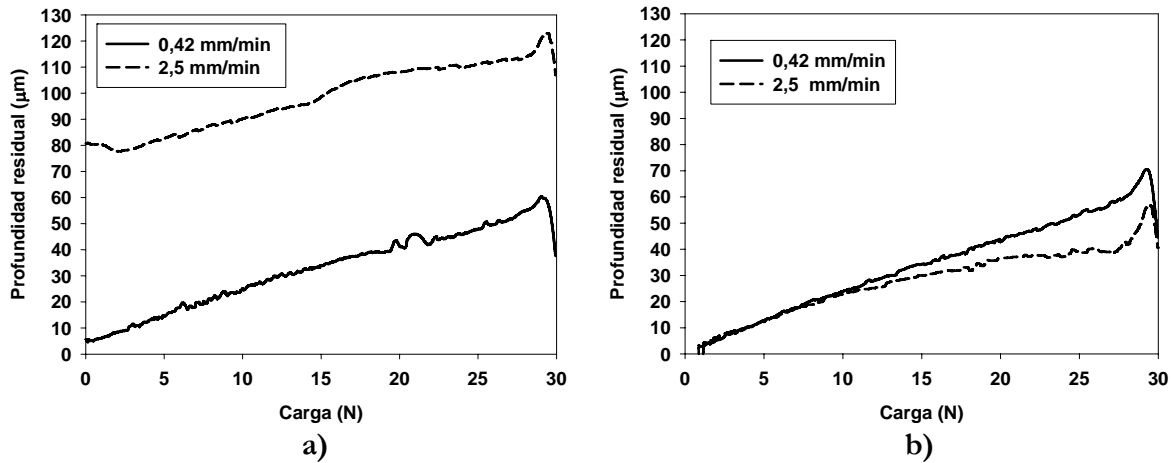


Figura 4.85. Profundidad residual en ensayos progresivos longitudinales: a) PC; b) PC+0,5%ZnO.

Las huellas de rayado provocadas sobre la superficie de los materiales, fueron estudiadas mediante microscopía electrónica de barrido. En la figura 4.86 se muestran las huellas correspondientes al PC puro después de la realización de los ensayos a 0,42 mm/min y 2,5 mm/min. Como se puede observar en las imágenes de las figuras 4.87 y 4.88, tanto el tipo de daño superficial, como la morfología de las escasas partículas generadas, son muy similares.

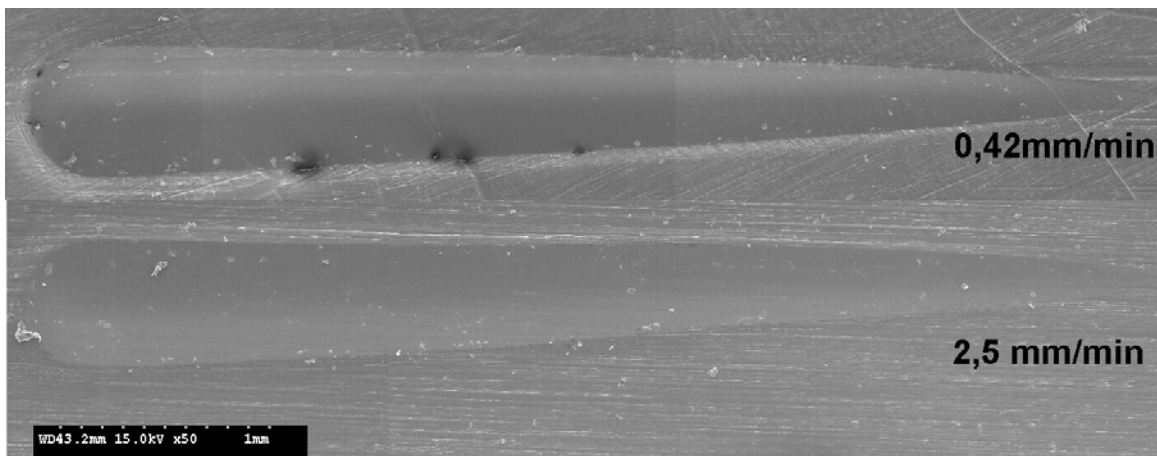


Figura 4.86. Imagen general de las huella de rayado realizadas a distintas velocidades en PC puro.

En la zona final del recorrido, esto es, allí donde el material ha estado sometido a cargas cercanas a 30N (figura 4.87), la producción de partículas es similar en ambos casos. De la observación de las figuras 4.87a. y 4.87b, se puede destacar la ausencia de grietas. La energía generada por el indentador sobre el material es disipada en su mayoría mediante deformación plástica, tal y como se aprecia en las micrografías.

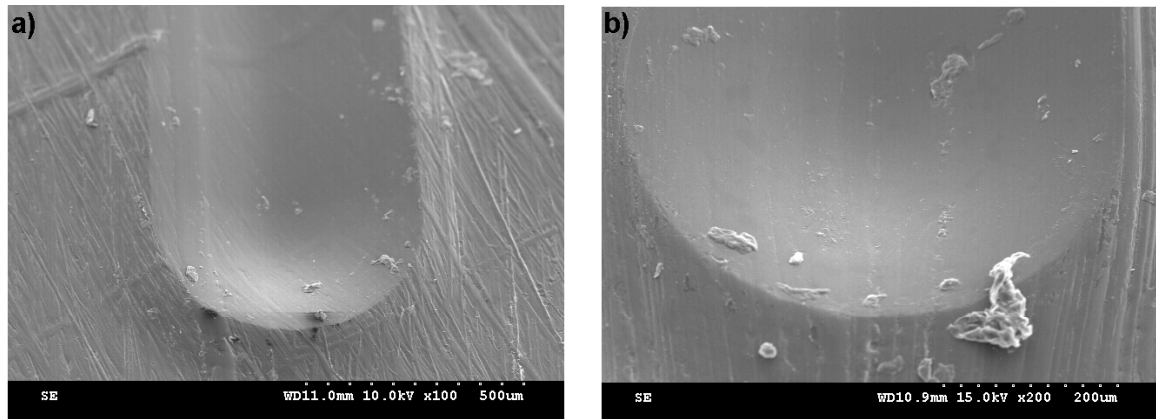


Figura 4.87. Detalle del final de la huella de rayado progresivo en PC: a) 0,42mm/ min; b) 2,5mm/ min.

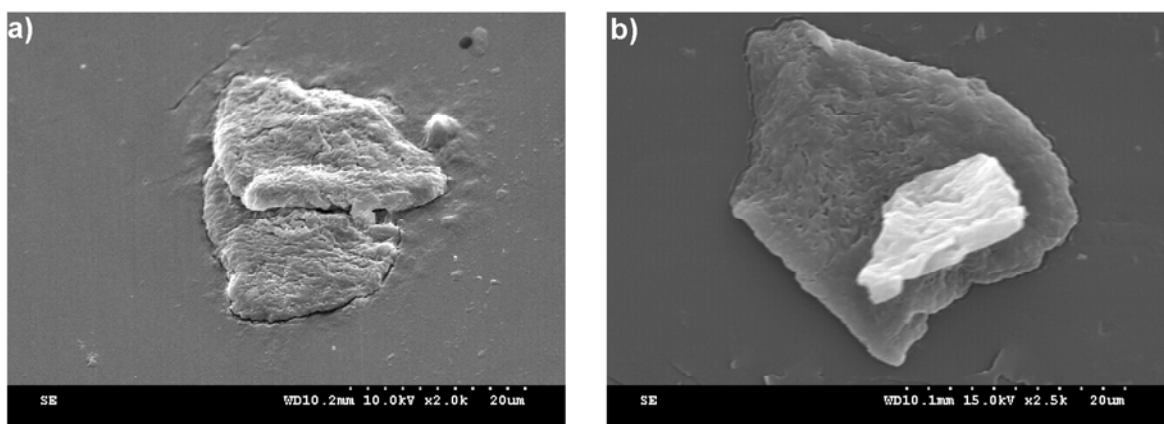


Figura 4.88. Partículas obtenidas en los rayados realizados sobre PC a distintas velocidades: a) 0,42 mm/ min; b) 2,5 mm/ min.

Las partículas de desgaste que se generan, se mantienen retenidas en la huella (figura 4.88). La influencia de estas partículas sobre el tipo de daño superficial y sobre el mecanismo de deformación, no parece relevante, ya que no se observan signos de abrasión.

En el caso de la muestra de PC+0,5%ZnO, hemos comprobado (figuras 4.84b y 4.85b) que no se encuentran diferencias significativas en los valores de profundidad de penetración y profundidad residual en función de la velocidad.

En las imágenes SEM de las huellas de rayado que se muestran en la figura 4.89, se puede apreciar cómo para una velocidad de ensayo de 0,42 mm/min hay una mayor presencia de partículas, mientras que en la zona final del rayado realizado a 2,5 mm/min aparecen un mayor número de grietas transversales al sentido de deslizamiento del indentador.

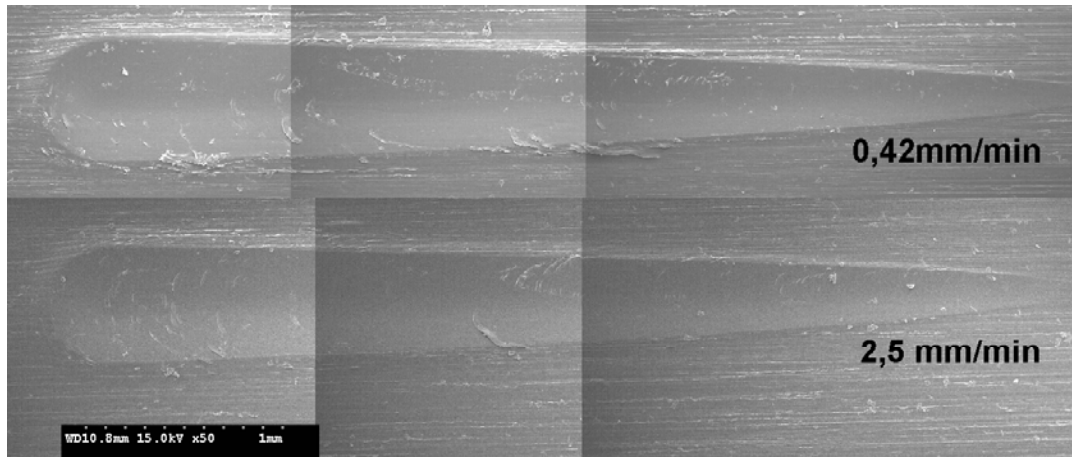
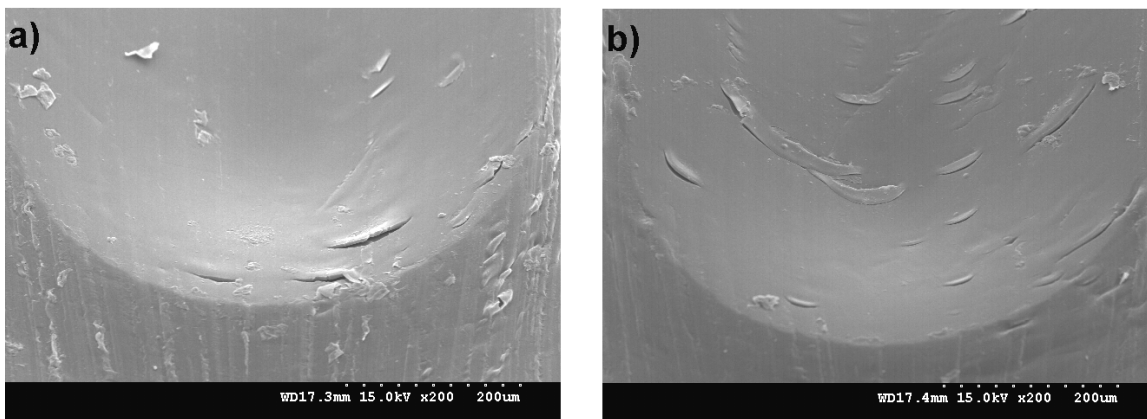


Figura 4.89. Imagen general de las huella de rayado a distintas velocidades en PC+0,5%ZnO.

Este aspecto se puede apreciar mejor, bajo mayor número de aumentos, en las micrografías de la figura 4.90.



*Figura 4.90. Detalle del final de la huella de rayado progresivo para PC+0,5%ZnO:
a) 0,42mm/min; b) 2,5mm/min.*

Cuando se comparan ambos materiales a cualquiera de las velocidades ensayadas (ver figuras 4.86 y 4.89), se puede ver cómo en el caso de PC+0,5%ZnO, la formación de grietas producidas por el indentador es mayor que en el polímero puro.

Esto podría deberse al hecho de que la presencia de ZnO en el material favorece la disipación de la energía mecánica a través de deformación plástica y de la generación de grietas (ver figura 4.91) paralelas entre sí y perpendiculares a la dirección de rayado.

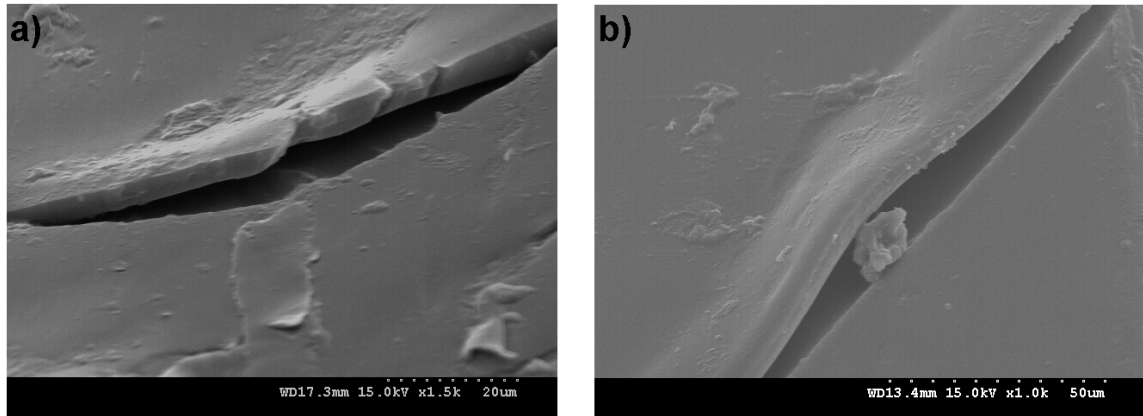


Figura 4.91. Grietas de las bueltas de rayado progresivo para PC+0,5%ZnO:
a) 0,42mm/min; b) 2,5mm/min.

4.4.4.3.2. Estudio de la resistencia en ensayos de multirayado

4.4.4.3.2.1. Efecto del número de rayados

En las gráficas de la figura 4.92 se representan los valores de profundidad residual (figura 4.92a) y de profundidad de penetración (figura 4.92b) obtenidos en función del número de rayados para PC puro y PC+0,5%ZnO, aplicando una carga constante de 2,5 N, con sentido de deslizamiento en la dirección transversal al eje principal de las probetas.

El incremento de las profundidades de penetración y residual con cada rayado va disminuyendo conforme aumenta el número de rayados. Esta tendencia ya ha sido observada previamente [19-21] en otros termoplásticos, y se ha atribuido a un mecanismo de endurecimiento por deformación.

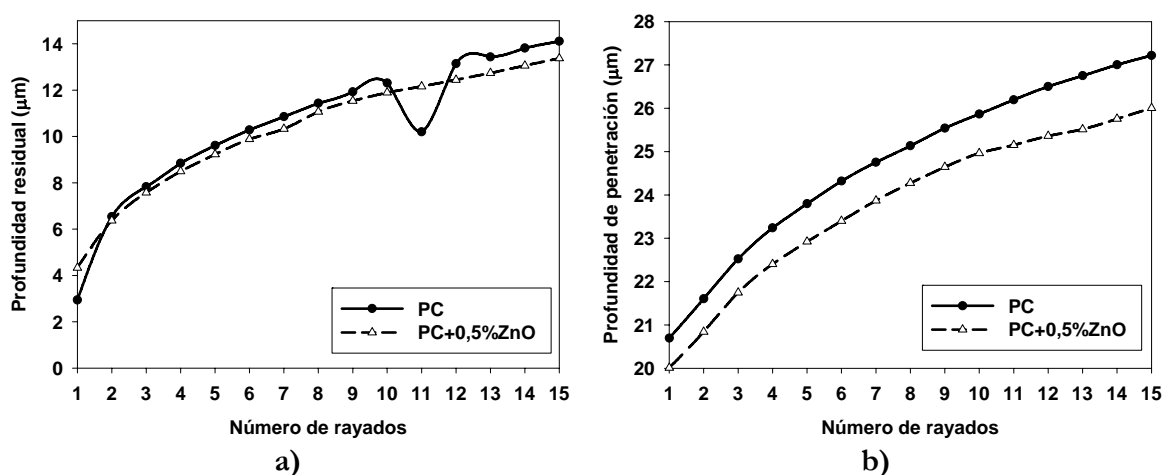


Figura 4.92. Resultados de los ensayos multirayado en función del número de rayados (carga: 2,5N; velocidad: 5 mm/min): a) Profundidad residual y b) Profundidad de penetración.

Aunque los valores de profundidad residual son muy similares para ambos materiales (figura 4.92a), la presencia de ZnO reduce la profundidad de penetración del indentador en el policarbonato (figura 4.92b) y esta reducción se va incrementando ligeramente con el número de rayados, desde un 2% inicial hasta un 5% tras 15 rayados.

En la micrografía SEM (figura 4.93), en la que se comparan las huellas de rayado para ambos materiales, se puede apreciar un mayor número de partículas de desgaste en la huella del PC que en la de PC+0,5%ZnO.

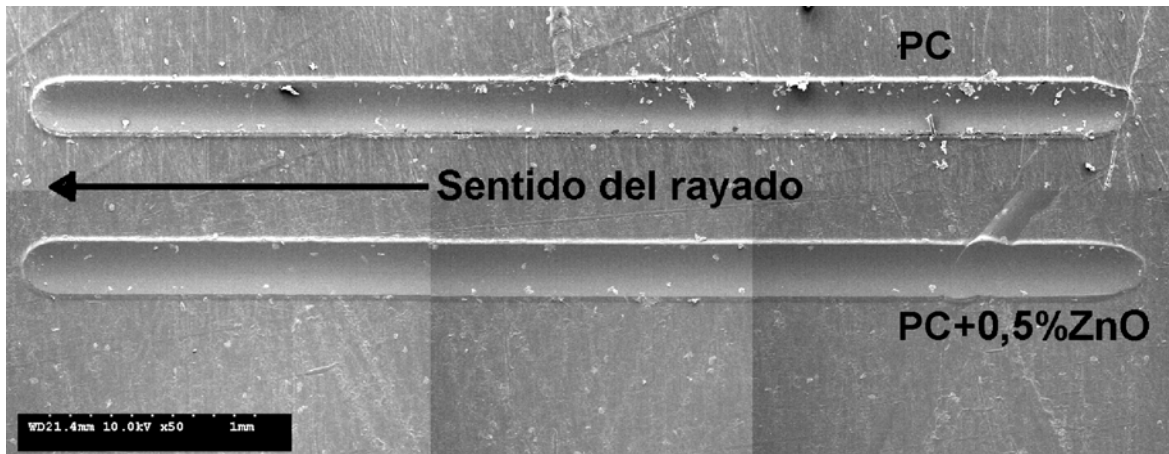


Figura 4.93. Huellas de los ensayos de multirayado transversales en PC y PC+0,5%ZnO a 2,5 N.

Cuando se obtienen imágenes de dichas huellas a mayores aumentos, se puede ver cómo en el PC (figura 4.94) el daño es más pronunciado que en PC+0,5%ZnO (figura 4.95), con una mayor densidad de grietas transversales, que se propagan siguiendo la orientación marcada por el acabado superficial. Este efecto del acabado superficial sobre la propagación de grietas en función de la dirección de deslizamiento se discute en mayor detalle en el apartado 4.4.4.3.3.

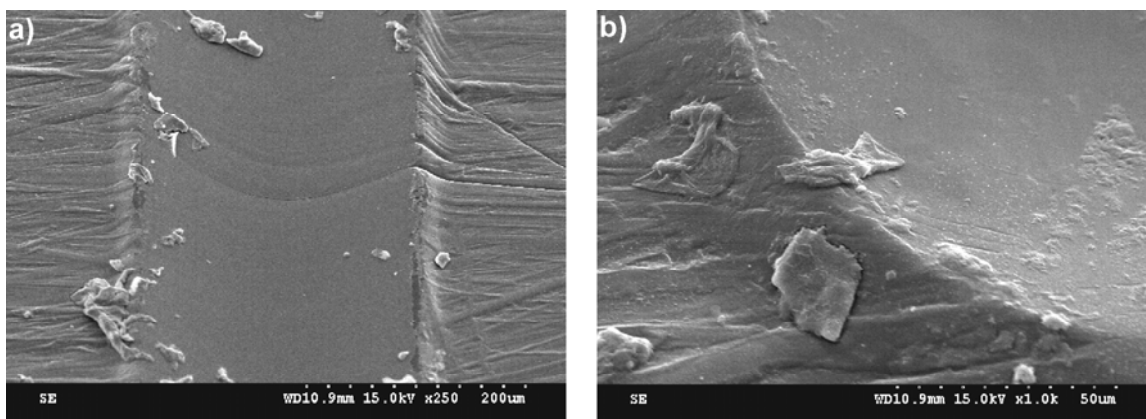


Figura 4.94. Detalle de la huella del ensayo de multirayado transversal sobre PC a 2,5N: a) $\times 250$; b) $\times 1000$.

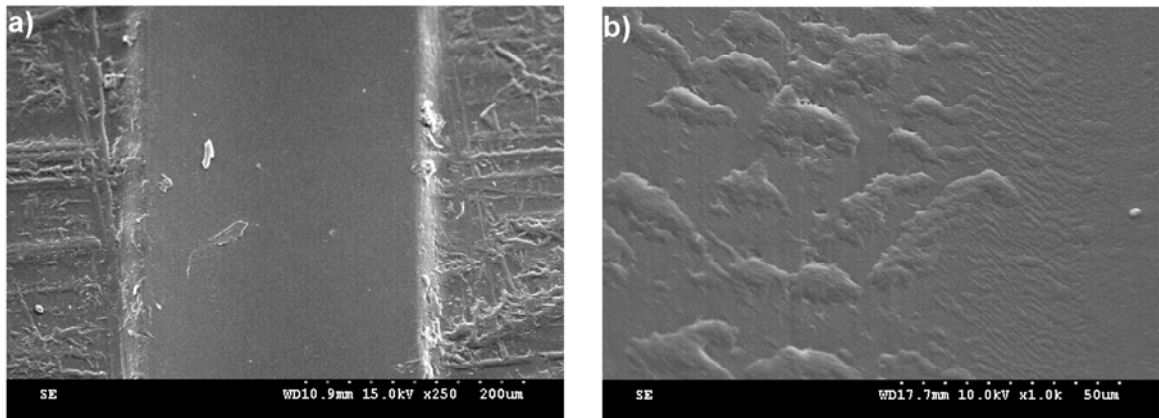


Figura 4.95. Detalle de la huella del ensayo de multirayado transversal sobre PC+0,5%ZnO a 2,5N: a) $\times 250$; b) $\times 1000$.

El efecto del sucesivo número de rayados sobre la misma zona se puede apreciar en la figura 4.96, donde se observa la superposición de las capas que han sido deformadas en cada rayado.

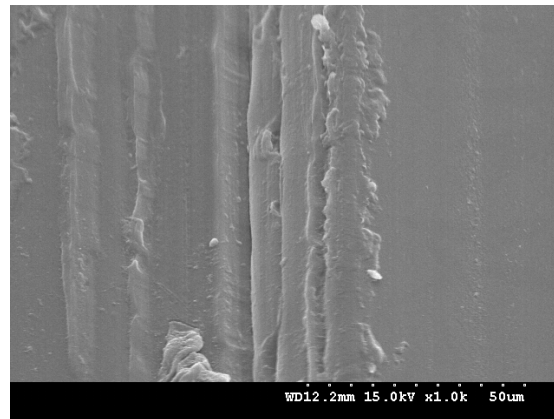


Figura 4.96. Borde exterior de la huella tras 15 rayados (PC; 2,5N; $\times 1000$).

4.4.4.3.2.2. Efecto de la carga

Para estudiar la influencia de la carga normal aplicada sobre la resistencia al rayado, se realizaron ensayos de multirayado (15 rayados sucesivos sobre la misma huella), en PC y PC+0,5%ZnO y en dos direcciones, longitudinal (L) paralela al eje principal de la probeta de tracción y transversal (T).

La utilidad de estos ensayos de multirayado estriba en que ayudan a conocer el comportamiento tribológico del material, en particular, cómo evoluciona la resistencia a la abrasión después de un número suficiente de rayados. En la tabla 4.32 se indican los parámetros utilizados en estos ensayos y en la figura 4.97, se muestran los resultados obtenidos.

Los datos de la figura 4.97, ponen de manifiesto el previsible aumento de la profundidad residual con el incremento de la carga normal aplicada, para cualquier dirección y material ensayado. Para cargas de 2,5 y 5 N, los resultados son muy similares para los dos materiales, e incluso mejoran ligeramente para el caso del nanocomposite en la dirección de rayado

transversal. La mejora en la profundidad residual se observa a 2,5 y 10 N para la dirección transversal de rayado, presentando una leve mejora del 7% en el nanocomposite de ZnO con respecto al PC, a 10 N. Sin embargo, a mayores cargas (15 N), el daño superficial se hace más importante en PC+0,5%ZnO que en PC puro, especialmente en la dirección longitudinal.

Tabla 4.32. Parámetros utilizados en los ensayos de multirayado.

Carga Normal (N):	2,5; 5; 10 y 15
Número de rayados:	15
Velocidad (mm/min):	5
Longitud de rayado (mm):	5
Dirección de rayado:	Longitudinal (L) Transversal (T)

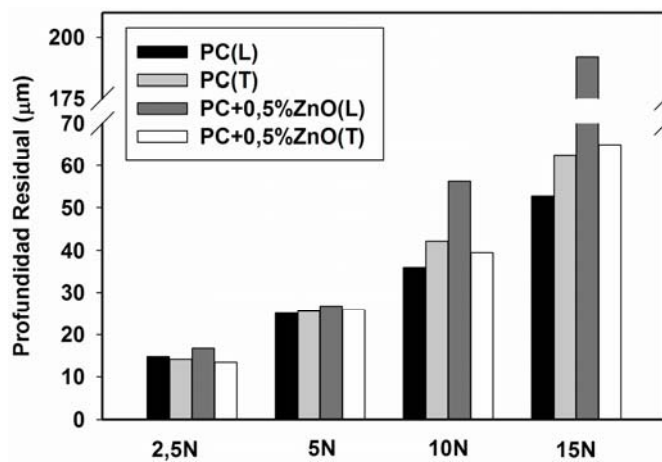


Figura 4.97. Resultados de los ensayos de multirayado en función de la carga a 5 mm/min de velocidad.

Es interesante constatar la influencia de la dirección de deslizamiento para ambos materiales a partir de 10 N. Esta influencia es particularmente significativa para PC+0,5%ZnO, que presenta valores de profundidad residual muy elevados cuando la dirección de rayado es paralela al eje principal de la probeta. Este efecto de la orientación se discutirá en el apartado 4.4.4.3.3.

4.4.4.3.2.3. Efecto de la velocidad

De igual forma que se realizó para el caso de la carga normal aplicada, se abordó el estudio de la influencia de la velocidad en ensayos de tipo multirayado, con las condiciones descritas en el apartado anterior. Los parámetros utilizados en estos ensayos fueron los siguientes:

Tabla 4.33. Parámetros utilizados en los ensayos de multirayado a velocidad variable.

Velocidad (mm/min):	1; 2; 5 y 15
Número de rayados:	15
Carga Normal (N):	5
Longitud de rayado (mm):	5
Dirección de rayado:	Longitudinal (L) Transversal (T)

Los resultados obtenidos para el estudio de la velocidad después de 15 rayados se muestran en la figura 4.98.

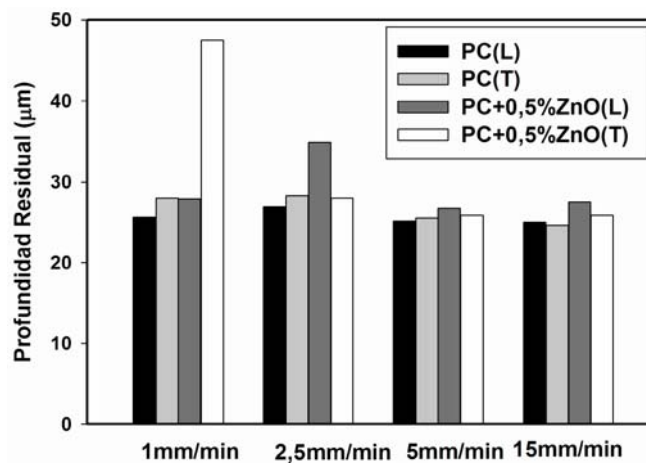


Figura 4.98. Resultados de los ensayos de multirayado a velocidad variable.

Los resultados muestran que en general la velocidad de rayado no influye ni en la resistencia al rayado de los materiales ni en las direcciones ensayadas, advirtiendo pequeñas diferencias de una velocidad a otra. Tan solo cabe destacar el caso de los ensayos transversales realizados sobre el nanocomposite a una velocidad de 1 mm/min, donde el daño superficial es significativamente mayor que en el polímero puro.

Se ha analizado el progreso de estos ensayos de multirayado a 1 mm/min, comparando el PC con el PC+0,5%ZnO en la dirección de rayado transversal al eje principal de la probeta. Los datos de estos ensayos se muestran en la figura 4.99.

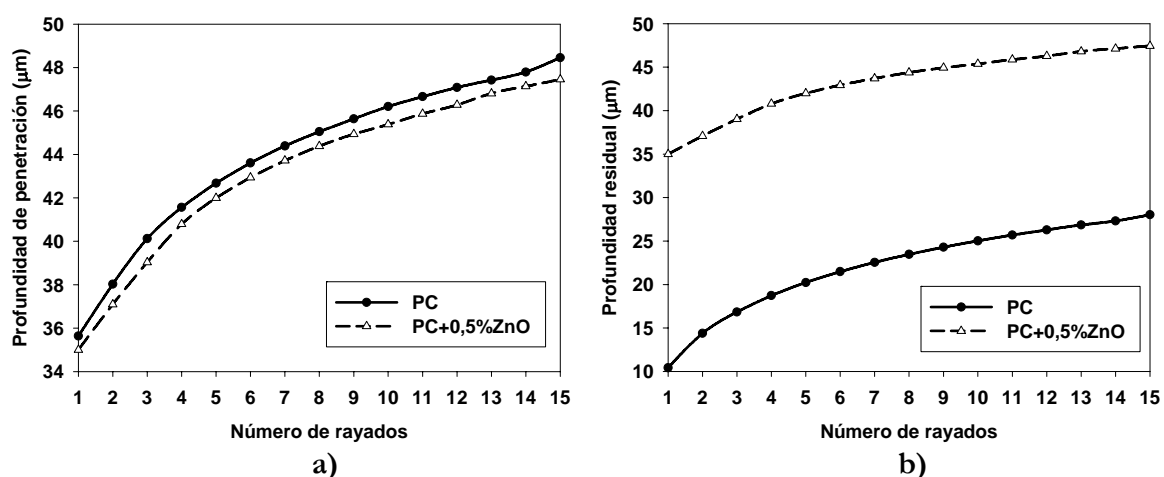


Figura 4.99. Datos de los ensayos de multirayado transversal a 1 mm/min y 5 N de carga
a) Profundidad de Penetración y b) Profundidad Residual.

La profundidad de penetración (figura 4.99a) durante el proceso de rayado así como la tendencia es prácticamente la misma. En contraste, y como se aprecia en la figura 4.99b, las diferencias en la profundidad residual entre ambos materiales son muy notables. La tendencia,

como es habitual, es asintótica a partir de unos 7-8 rayados, con incrementos suaves en función de número de rayados, tanto para el polímero puro como para el nanocomposite.

Estas diferencias de comportamiento a la velocidad de 1mm/min y en dirección transversal, quedan patentes cuando se observan las micrografías de SEM que aparecen en la figura 4.100.

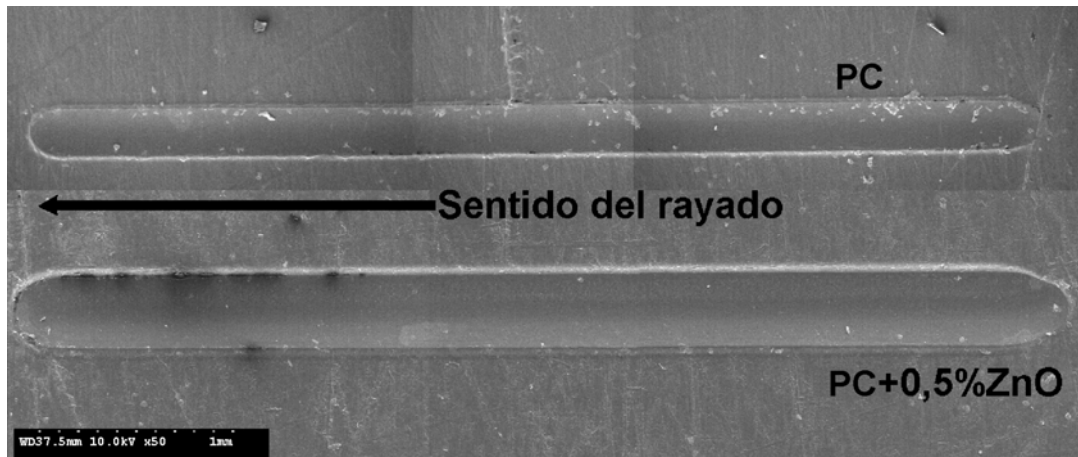


Figura 4.100. Huellas de ensayos de multirayado realizados en dirección transversal en PC y PC+0,5%ZnO (Condiciones: 15 pasadas; 1mm/min de velocidad y 5 N de carga)

El tamaño de la huella de rayado en PC+0,5%ZnO es claramente mayor que en PC, con una anchura que es prácticamente el doble de la correspondiente al PC puro. Sin embargo, mientras que en el nanocomposite se advierte un mecanismo de deformación plástica, con superficie pulida y con ausencia de partículas, en el caso del polímero puro, se aprecia un mayor número de partículas en los bordes del surco.

Cuando estas huellas de rayado se observan con mayor detalle, se comprueba que en el caso del material puro aparecen grietas (figura 4.101), que se propagan en la dirección transversal a la de rayado.

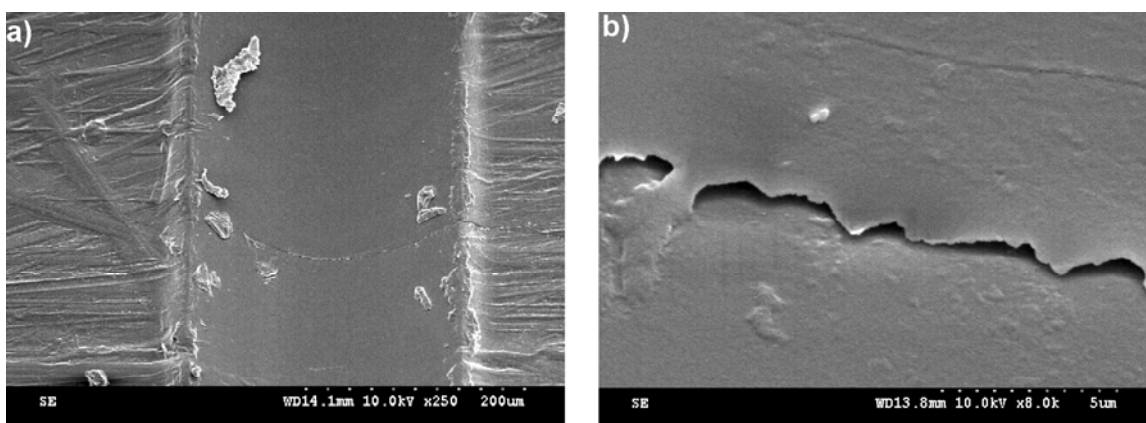


Figura 4.101. Grieta que aparece después del ensayo de multirayado transversal realizado a 1 mm/min y 5 N de carga en PC: a) $\times 250$ y b) $\times 8000$.

Las escasas diferencias encontradas en los materiales estudiados podrían deberse a la distribución y dispersión de las nanopartículas de ZnO en la matriz de policarbonato. Como se

ha podido comprobar mediante la técnica FIB (Focused Ion Beam) (figura 4.102), después de realizar una operación de retirada superficial de material (milling) en la muestra de PC+0,5%ZnO, se puede observar la distribución no uniforme de las nanopartículas en el policarbonato (figura 4.102a), y la formación de agregados de ZnO en la matriz. (Ver detalle en figura 4.102b)

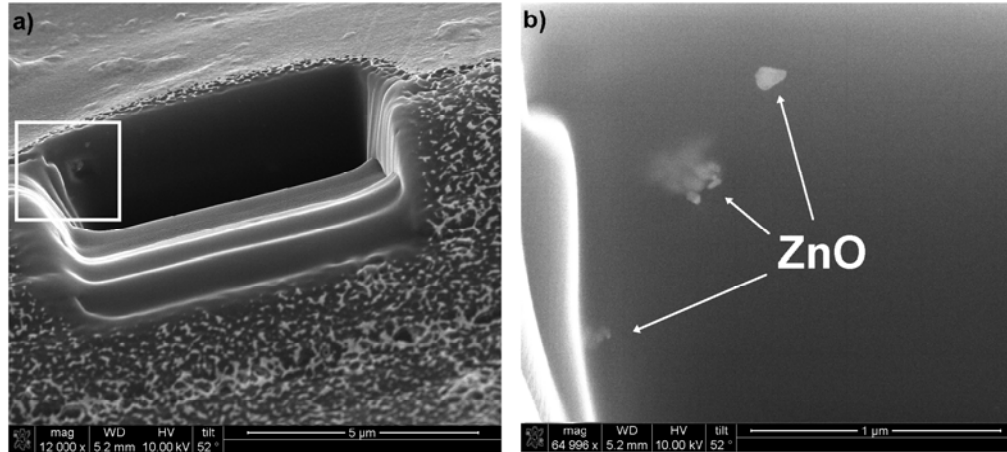


Figura 4.102. Imágenes SEM de una muestra de PC+0,5%ZnO después de ser sometida a un ensayo FIB: a) $\times 12.000$ b) Detalle ($\times 64.996$).

4.4.4.3.3. Estudio del efecto de la orientación

De los resultados obtenidos en los distintos ensayos realizados en las dos direcciones indicadas en la figura 3.83 del capítulo anterior, se ha podido comprobar el efecto de la orientación sobre los mecanismos que operan en cada caso. A continuación se discutirá este efecto para diversos tipos de ensayos de rayado.

En primer lugar, en los ensayos de multirayado realizados en las muestras de policarbonato puro, aplicando una carga constante de 2,5N, se puede comprobar (figura 4.103) que los valores correspondientes a la profundidad de penetración (Pd) en el sentido longitudinal son muy superiores a los obtenidos cuando el rayado se realiza en dirección transversal al eje principal de la probeta (ver figura 3.83).

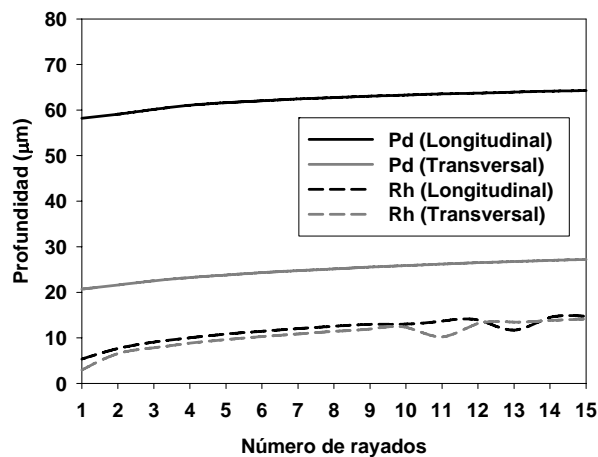


Figura 4.103. Resultados de los ensayos de multirayado en PC a 2,5N/min en función de la dirección de rayado.

Cabe destacar que los valores de profundidad residual (R_h) son prácticamente iguales en ambas direcciones. Esto indica que la capacidad de recuperación viscoelástica del policarbonato es muy superior en la dirección longitudinal, paralela a la orientación superficial.

Estos resultados se pueden explicar a la vista de los mecanismos que se observan en las micrografías SEM de las figuras 4.104 y 4.105.

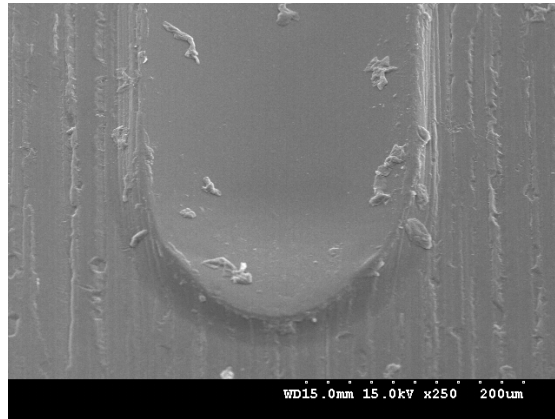


Figura 4.104. Detalle de la huella del ensayo de multirayado longitudinal sobre PC a 2,5N ($\times 250$).

En efecto, en la figura 4.104 podemos apreciar una huella pulida paralela a la dirección de deslizamiento, que es a su vez paralela a los defectos superficiales debidos a la orientación de la fibra. Estos defectos superficiales han desaparecido debido al paso del indentador.

Sin embargo, cuando el indentador desliza transversalmente al sentido de orientación de la fibra (figura 4.105), todavía se observan los defectos superficiales en forma de grietas dentro de la huella, ya que no han sido totalmente eliminados en el proceso de rayado.

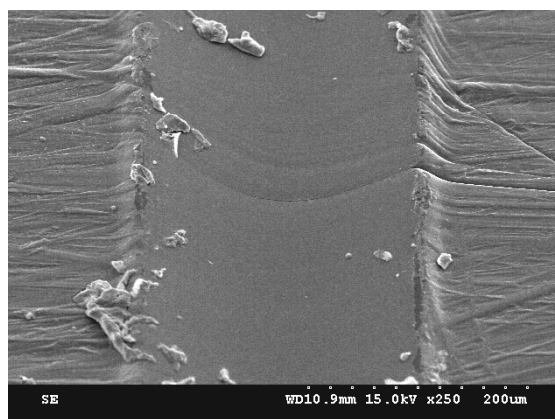


Figura 4.105. Detalle de la huella del ensayo de multirayado transversal sobre PC a 2,5N ($\times 250$).

Este efecto de la orientación sobre el mecanismo de rayado también se ha podido comprobar para el nanocomposite. La figura 4.106a, muestra la huella sobre PC+0,5%ZnO tras un ensayo en el que el sentido de deslizamiento del indentador es oblicuo a la orientación superficial.

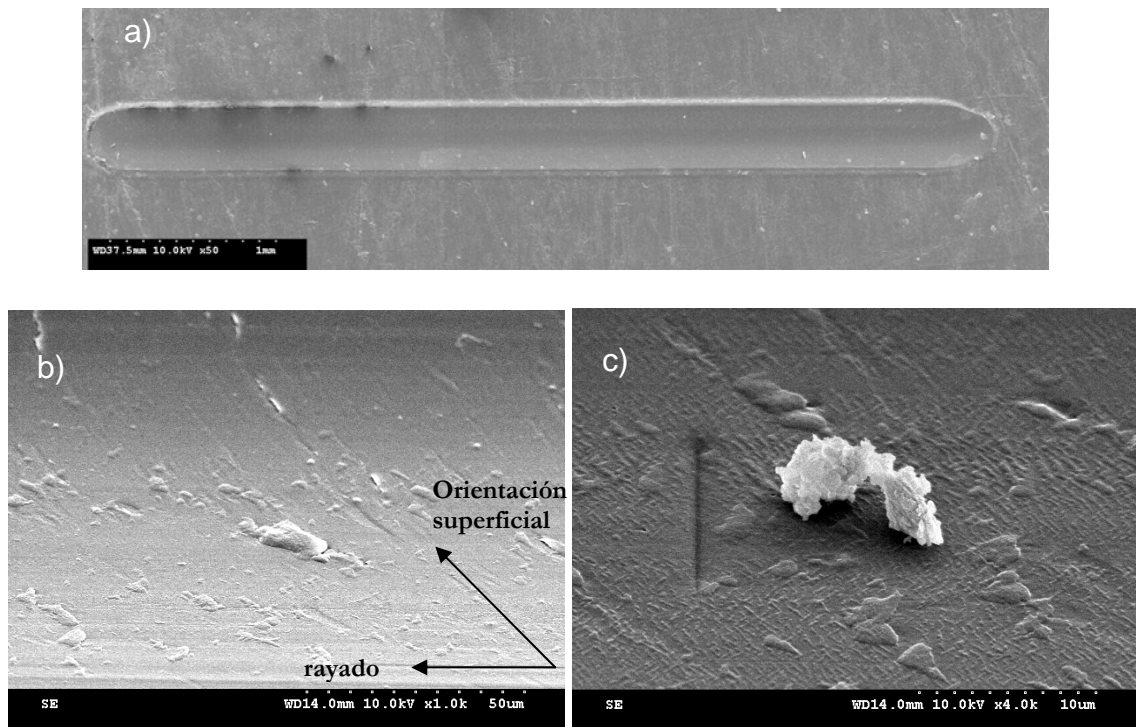


Figura 4.106. a) Huella en PC+0,5%ZnO después del ensayo de multirrayado transversal realizado a 1 mm/min y 5 N de carga ; b) Detalle ($\times 1000$) y c) Magnificación ($\times 4000$) .

Como se puede observar en las sucesivas magnificaciones de las micrografías de las figuras 4.106b y 4.106c, en el interior de la huella se mantienen los defectos superficiales con la misma orientación que en el exterior de la misma.

Finalmente, se ha estudiado el efecto de la orientación del acabado superficial sobre la resistencia al rayado en muestras de PC+0,5%ZnO a partir de los resultados obtenidos en los ensayos de tipo progresivo.

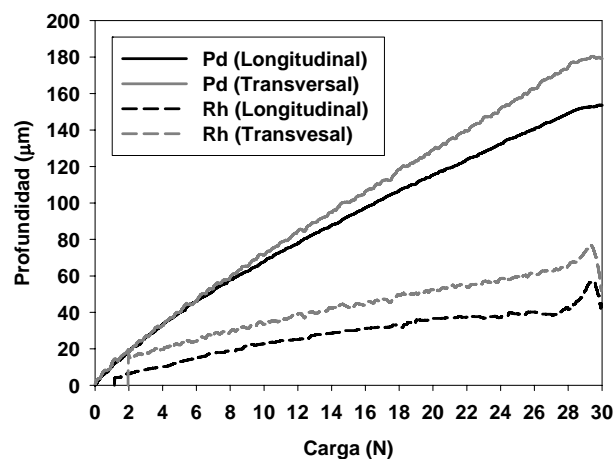


Figura 4.107. Resultados de los ensayos de tipo progresivo en PC+0,5%ZnO a 2,5N/min en función de la dirección de rayado.

En la figura 4.107 se muestra la evolución de la profundidad de penetración (Pd) y de la profundidad residual (Rh) a lo largo de la huella para ambas direcciones. En este caso, los ensayos transversales presentan mayor profundidad residual (Rh) y por tanto mayor daño final en el material.

En efecto, en la dirección transversal (figura 4.108), el indentador penetra más en el material, siendo máxima la diferencia bajo la carga más elevada, de 30 N. De nuevo, la capacidad de recuperación viscoelástica del material es mayor en el sentido longitudinal.

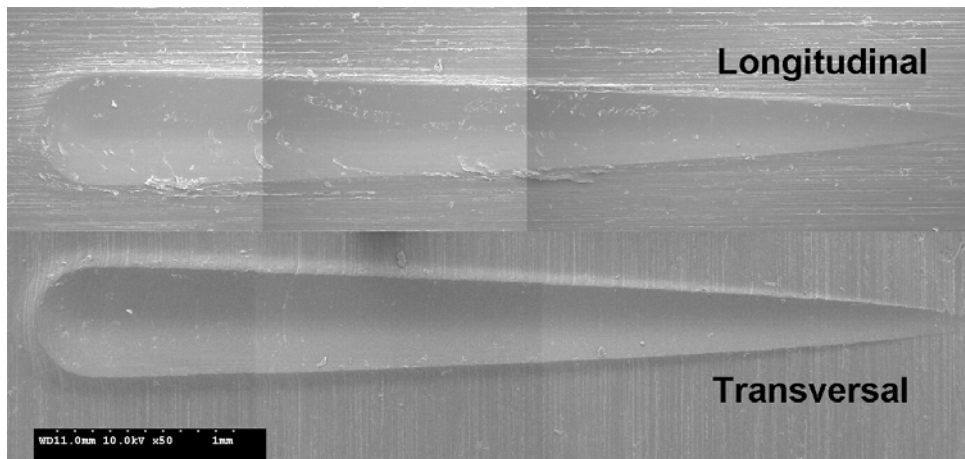


Figura 4.108. Huellas de rayado obtenidas de los ensayos de tipo progresivo en PC+0,5%ZnO a 0,42 mm/min en función de la dirección de rayado.

La observación con más detalle de las huellas a mayores aumentos (figura 4.109), permite apreciar una serie de grietas con una distribución irregular, con daño superficial en los bordes y con la presencia de algunas partículas en el caso del ensayo longitudinal (figura 4.109a). En el caso de la huella transversal apreciamos una serie de grietas con una disposición paralela entre sí, que siguen el trazado del acabado superficial del material (figura 4.109b), similares a las observadas para PC puro (figura 4.105).

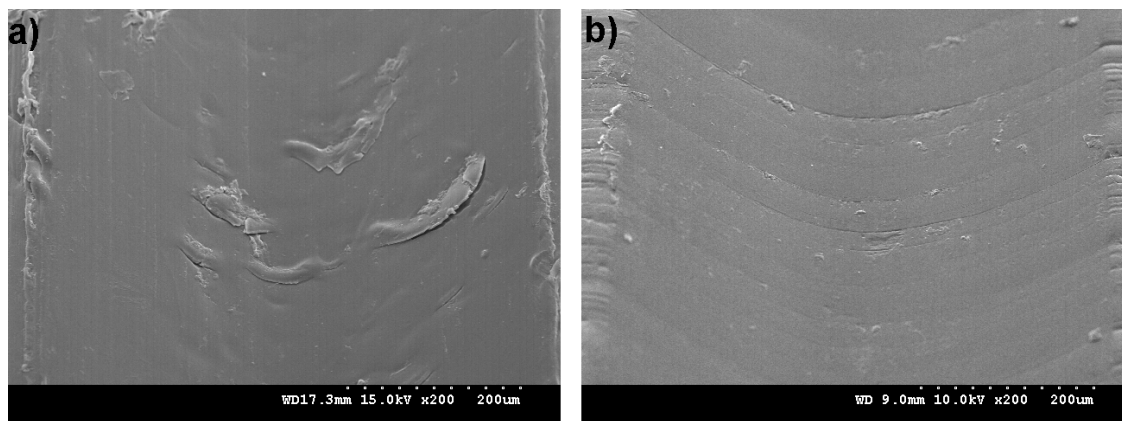


Figura 4.109. Detalle de las huellas de rayado obtenidas en PC+0,5%ZnO a 0,42 mm/min: a) Longitudinal. b) Transversal.

4.4.5. Efecto del líquido iónico en las propiedades tribológicas de las dispersiones de ZnO en policarbonato

El empleo de los modificadores superficiales ha sido utilizado [141] para mejorar el comportamiento tribológico de las nanopartículas de ZnO como aditivos lubricantes. Después de los prometedores resultados obtenidos [171] para algunas dispersiones de líquidos iónicos en termoplásticos bajo configuración punzón sobre disco, se decidió explorar la posibilidad de desarrollar nuevas dispersiones PC-nano ZnO-líquido iónico con el objeto de incrementar su resistencia al desgaste, mejorando la homogeneidad de la dispersión y reduciendo la abrasión por las nanopartículas de ZnO.

En la figura 4.110 se comparan los valores de fricción frente a la distancia de deslizamiento obtenidos en los ensayos de punzón sobre disco realizados en seco con muestras de PC puro y de los nanocomposites PC+0,5%ZnO y PC+0,5%ZnO+1,5%LI4.

Tanto PC como PC+0,5%ZnO muestran una baja fricción inicial, la cual rápidamente se incrementa con la distancia para alcanzar valores estables después de 50 metros en el caso del PC y alrededor de 150 metros en el caso de PC+0,5%ZnO. En contraste, en el caso de PC+0,5%ZnO+1,5%LI4, los valores iniciales de fricción son bajos y se mantienen hasta el final del ensayo.

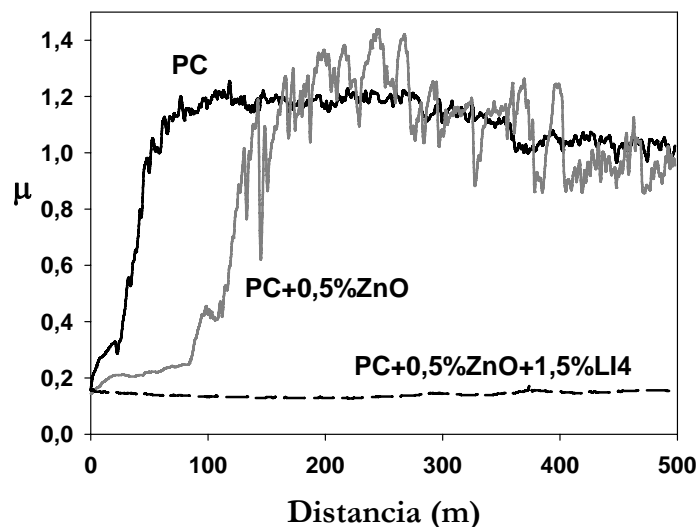


Figura 4.110. Resultados de fricción frente a distancia en muestras de PC puro; PC+0,5%ZnO y PC+0,5%ZnO+1,5%LI4 contra punzón de acero AISI 316L

Los resultados recogidos en la tabla 4.34, muestra la importante reducción del 84,5% en la fricción y del 98,7% en la tasa de desgaste obtenida para el nanocomposite PC+0,5%ZnO+1,5%LI4 con respecto al material sin LI4 (PC+0,5%ZnO) (ver tabla 4.30).

Tabla 4.34. Coeficiente de fricción y desgaste de PC+0,5%ZnO+1,5%LI4/AISI 316L

Carga: 0,98 N Velocidad: 0,10 m/s Distancia: 500 m		
Material	μ	k (mm ³ /N·m)
PC+0,5%ZnO+1,5%LI4	0,14 (0,01)	7,54 x 10 ⁻⁵ (1,60 x 10 ⁻⁷)

La pobre respuesta del polímero con ZnO podría deberse a la existencia de aglomerados de nanopartículas los cuales están favorecidos por la gran área superficial de las mismas. Por otra parte, la buena respuesta obtenida con la adición del LI4 podría deberse a la formación de una dispersión más homogénea. La interacción de LI4 con las nanopartículas de ZnO se discute en el siguiente apartado.

4.4.6. Interacciones entre nanopartículas de ZnO y el líquido iónico LI4

Para estudiar la posible interacción entre las nanopartículas de ZnO con el LI4, se prepararon dos mezclas de ZnO y LI4 en las proporciones 1:3 y 1:10 en peso. Ambas mezclas se trataron en las mismas condiciones, intentando reproducir las fijadas durante el proceso de inyección para la obtención de las probetas de PC+0,5%ZnO+1,5% LI4 (Apartado 3.3.1.4.3).

Para ello, las mezclas se dispersaron en un baño de ultrasonidos a temperatura ambiente durante 15 minutos y a continuación se calentaron a 280° C durante 30 minutos. Una vez decantadas las mezclas durante 24 horas, el posible exceso de LI4 se eliminó lavando con acetonitrilo exento de agua. Tras el lavado, ambas muestra se secaron en estufa a 110 °C durante 1 hora, obteniéndose nanopartículas funcionalizadas ZnO-LI4 (1:3) o ZnO-LI4 (1:10), respectivamente.

Para estudiar las interacciones que podían establecerse cuando las nanopartículas de ZnO se encuentran en contacto con el líquido iónico LI4, se determinaron las propiedades térmicas, estructurales y ópticas de las nanopartículas puras y modificadas con el líquido iónico, utilizando técnicas como TGA, TEM, EDS, XPS, UV-Visible y XRD, descritas en el capítulo III de esta memoria.

4.4.6.1. Estabilidad térmica

La estabilidad térmica se estableció utilizando la técnica de termogravimetría (TGA), según el modo de barrido de temperatura en atmósfera inerte, por lo que se eliminó la posibilidad de oxidación a alta temperatura.

Como ya se había puesto de manifiesto en el capítulo III (figura 3.21), el termograma que se representa en la figura 4.111a, muestra la alta estabilidad térmica del LI4 puro, dado que no presenta ninguna pérdida de peso por debajo de 300 °C.

En la figura 4.111b, se comparan los termogramas de las nanopartículas de ZnO puro y de las nanopartículas modificadas ZnO-LI4 (1:3) y ZnO-LI4 (1:10). Como se puede comprobar, la pérdida final de peso para las nanopartículas de ZnO puras a 1.000°C es del 1,21 %.

Ambas mezclas ZnO-LI4 (1:3) y (1:10) muestran una alta estabilidad térmica por debajo de los 300°C, con una pérdida de peso menor del 3%. De acuerdo con su mayor contenido de LI4, la mezcla ZnO-LI4 (1:10) muestra un incremento rápido de pérdida de peso entre los 300 y 1.000°C, presentando finalmente una pérdida del 21,28%, con respecto al valor del 7,93% para ZnO-LI4 (1:3).

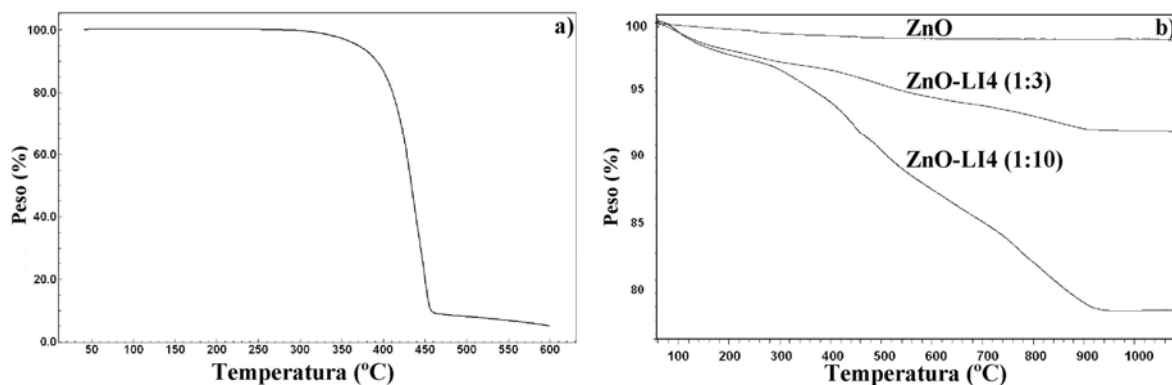


Figura 4.111. Termogramas TGA: a) LI4 puro; b) Nanopartículas de ZnO puras y modificadas con LI4.

4.4.6.2. Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-V)

Los ensayos de UV-V se realizaron tal y como se indicó en el apartado 3.3.2.1.5 del capítulo III. El espectro de absorción UV-visible de las nanopartículas de ZnO puras (figura 4.112) muestra un pico con un máximo de absorción a 362 nm, el cual se mantiene para las nanopartículas ZnO-LI4 (1:3).

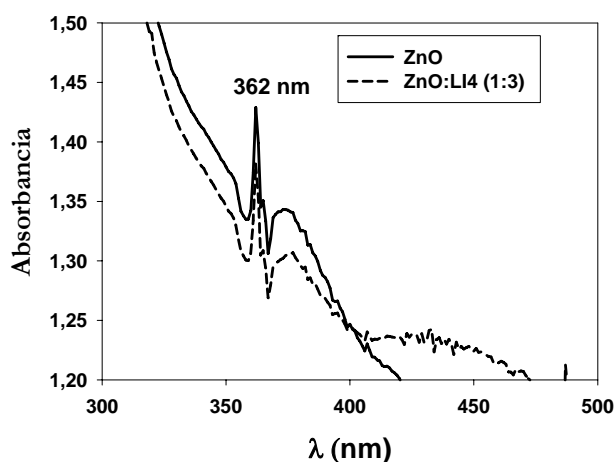


Figura 4.112. Espectros UV-visible de nanopartículas de ZnO puras y ZnO-LI4 (1:3).

Sin embargo, el espectro correspondiente a las nanopartículas ZnO-LI4 (1:10) (figura 4.113a) muestra una banda con un pico de absorción a 210 nm, debido al líquido iónico [180]. Esta asignación se ha confirmado con los espectros realizados al LI4 puro y a sucesivas diluciones (20; 10; 5; 1,25; 0,125 y 0,0125 % en volumen) en acetonitrilo (figura 4.113b).

Estos resultados indican la presencia de nanopartículas sin modificar en ZnO-LI4 (1:3) y la ausencia de nanopartículas sin modificar en ZnO-LI4 (1:10).

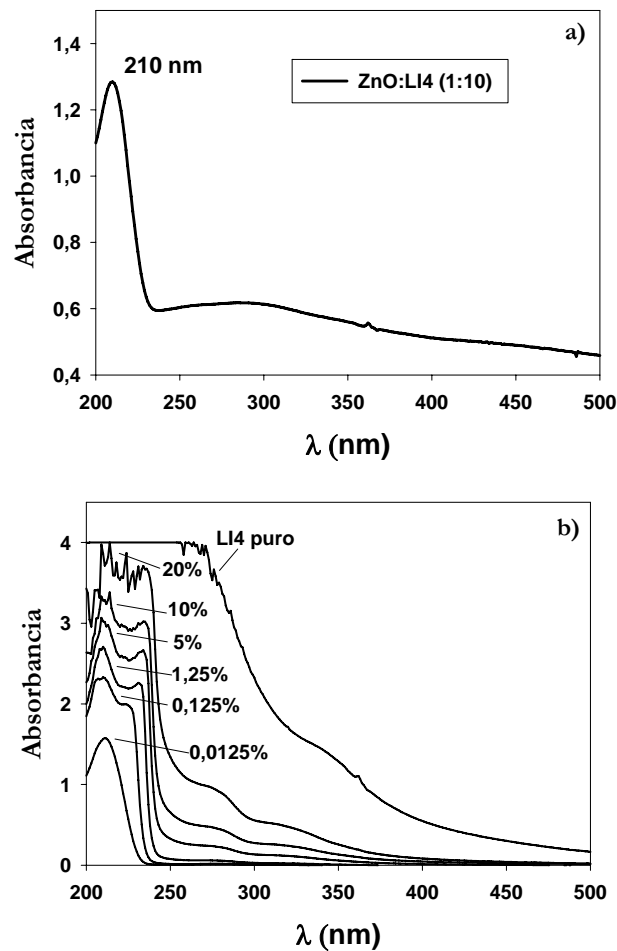


Figura 4.113. Espectros UV-visible de: a) Nanopartículas de ZnO-LI4 (1:10); b) LI4 puro y diluido.

4.4.6.3. Análisis superficial

Para estudiar la posible modificación superficial de las nanopartículas de ZnO por el LI4, se analizaron las partículas de ZnO-LI4 (1:10) mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). Los picos de los espectros para cada uno de los elementos estudiados se muestran en la tabla 4.35. El espectro fotoelectrónico del O 1s muestra un pico a 531,42 eV, frente a los 530,30 eV de energía de ligadura encontrada para el O 1s de las nanopartículas de ZnO puras, de acuerdo con su estructura hexagonal tipo wurzita.

Tabla 4.35. XPS energías de ligadura y porcentaje atómico de ZnO-LI4 (1:10).

Elemento	Zn 2p _{3/2}	O 1s	P 2p _{3/2}	F 1s	N 1s
Energía de ligadura (eV)	1021,92	531,42	133,92	684,80	399,55
Concentración (%)	23,52	21,83	4,92	39,83	7,94

La proporción atómica Zn:O concuerda con la de las nanopartículas de ZnO iniciales. Sin embargo, hay un exceso en la proporción de flúor con respecto a la del anión PF_6^- . Este alto porcentaje de flúor encontrado (tabla 4.35), puede indicar la presencia mayoritaria de flúor en la superficie de las nanopartículas modificadas con LI4.

El único pico encontrado para $\text{Zn } 2p_{3/2}$, que aparece a 1021,92 eV, podría atribuirse tanto a ZnO como a ZnF_2 [170]. Sin embargo, la energía de ligadura del F 1s que muestra un pico a 684,80 eV (figura 4.114a) es la resultante de tres picos a 684,5; 685,3 y 686,9 eV (figura 4.114b), correspondientes a tres tipos de fluoruros diferentes.

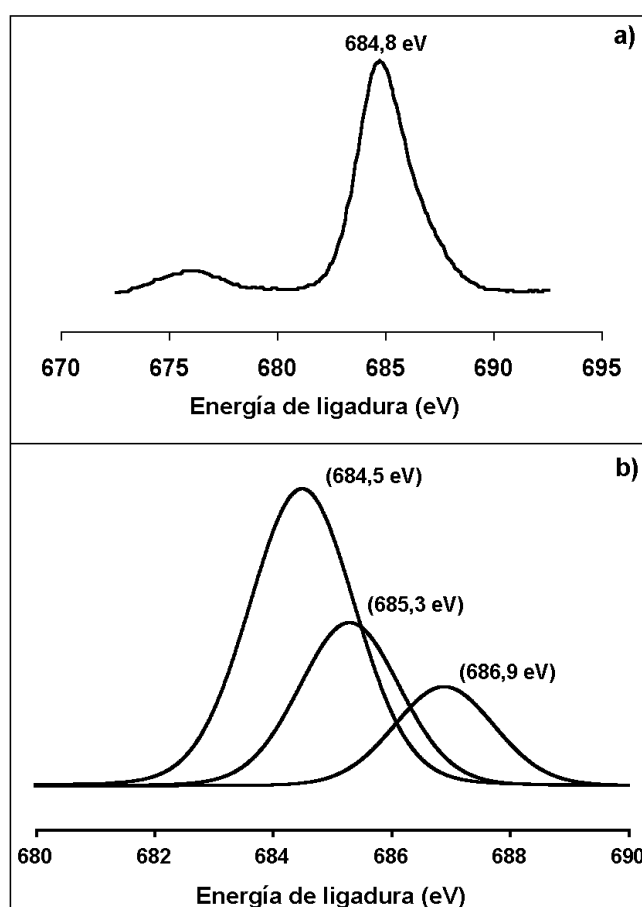


Figura 4.114. a) Pico de XPS para la energía de ligadura del F 1s ; b) Deconvolución.

4.4.6.4. Estudio mediante TEM y EDS

Ya se ha comentado (figura 4.64b) que las nanopartículas de ZnO presentan una morfología poliédrica, con prismas de geometría hexagonal o equiaxial.

En la figura 4.115, se muestra la micrografía TEM y el espectro EDS de las nanopartículas de ZnO antes de ser modificadas por el líquido iónico.

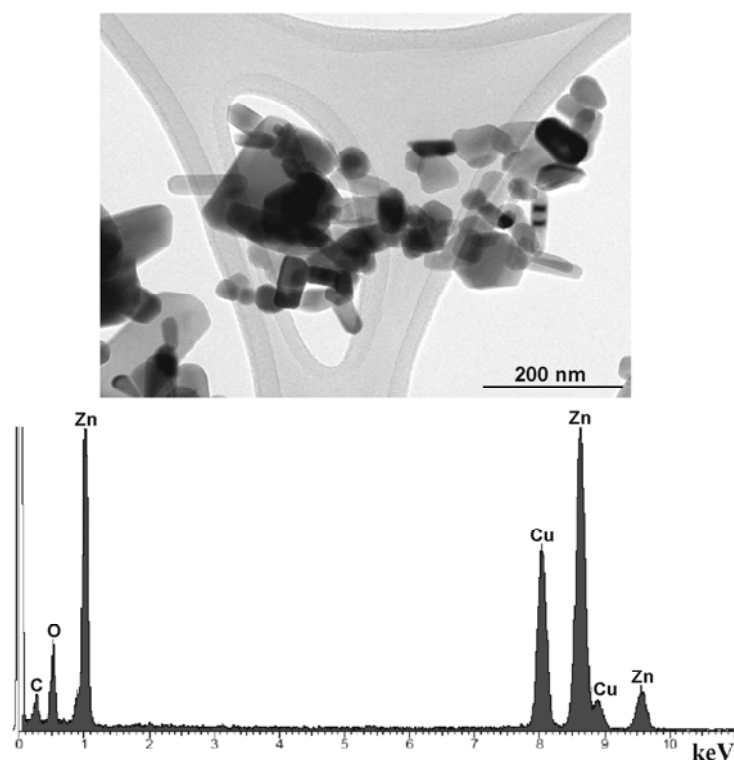


Figura 4.115. Micrografía TEM y espectro EDS de las nanopartículas de ZnO puras.

Después de tratar estas nanopartículas de ZnO con el LI4 en una proporción 1:3, la micrografía TEM y los análisis EDS (figura 4.116) de ZnO-LI4 (1:3) muestran una mezcla de nanopartículas de ZnO, similares en tamaño, morfología y composición a las de partida (ver figura 4.115), y una red de numerosos filamentos delgados que contienen fósforo y flúor procedentes del anión hexafluorofosfato del LI4.

Cuando se estudió la mezcla ZnO-LI4 (1:10), no se observaron nanopartículas de ZnO puras en el producto final (figura 4.117), lo que indica su modificación completa por el LI4. La figura 4.117a, muestra un agregado redondeado de ZnO-LI4 (1:10). En la figura 4.117b, se pueden distinguir al menos dos nanoestructuras diferentes en ZnO-LI4 (1:10), una estructura redondeada formada por una aglomeración de pequeñas nanopartículas, similares a las observadas en la figura 4.116 y numerosos nanofilamentos.

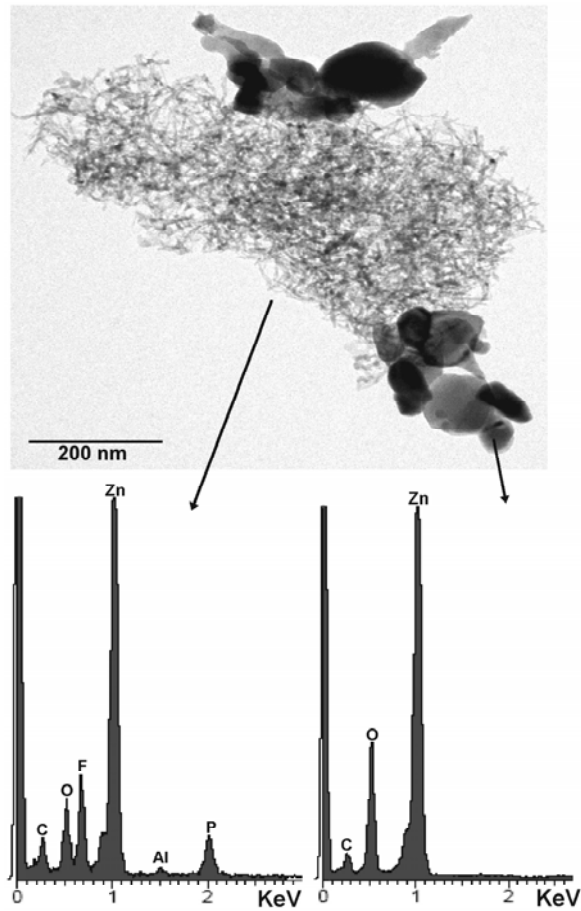


Figura 4.116. Micrografía TEM y espectro EDS del ZnO-LI4 (1:3)

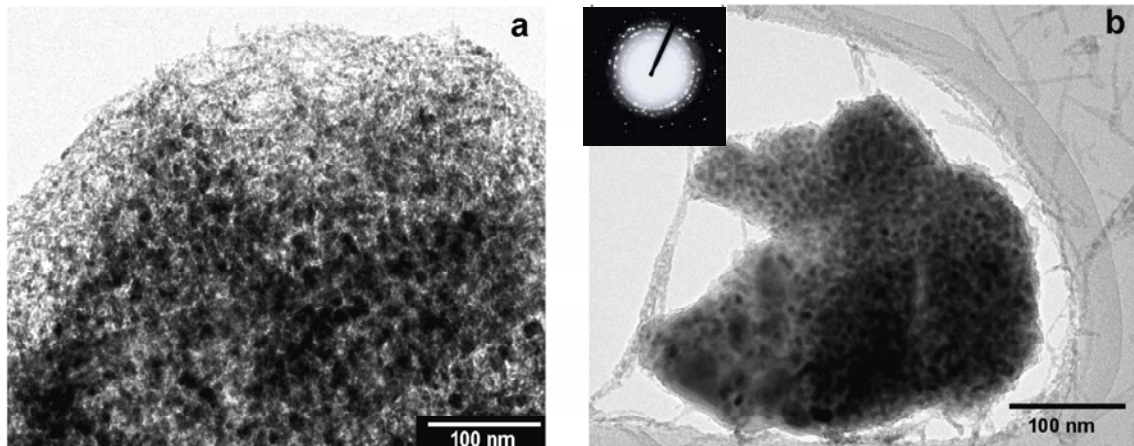


Figura 4.117. Micrografías TEM de ZnO-LI4 (1:10): a) Nanoestructuras redondeadas;
b) Nanoestructuras redondeadas y filamentos

La morfología redondeada de las nanopartículas con una capa externa formada por delgados filamentos de LI4 está de acuerdo con la descrita para nanocomposites de PC-ZnO-LI4 (apartado 4.4.2.1) [181], aunque en este caso la matriz polimérica evita la aglomeración de las nanopartículas.

El patrón de difracción de electrones de la figura 4.117b, muestra baja cristalinidad. El espectro EDS de la figura 4.118 muestra la presencia de flúor y fósforo del anión hexafluorofosfato, lo que confirma la modificación de las nanopartículas de ZnO por interacción con el LI4. Sin embargo, como estos resultados corresponden a la mezcla de diferentes nanoestructuras, fue necesario realizar un estudio en mayor detalle mediante TEM y EDS para caracterizar cada una de ellas.

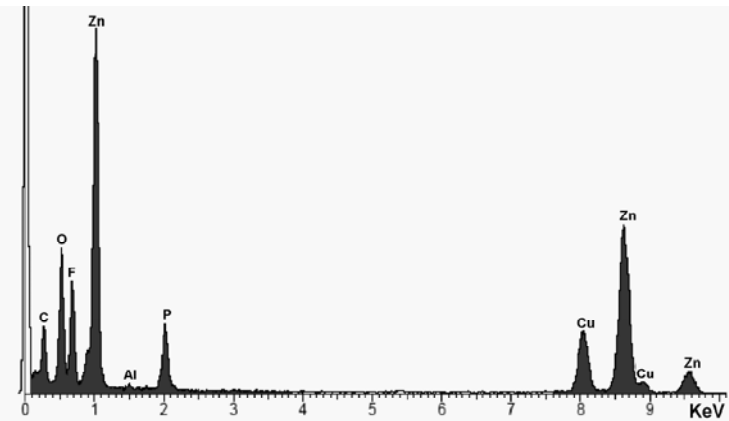


Figura 4.118. Espectro EDS de ZnO-LI4 (1:10).

Las nanoestructuras redondeadas observadas en la figura 4.117b fueron estudiadas a mayor número de aumentos. Como se refleja en la figura 4.119, están formadas por nanopartículas de ZnO con una geometría prismática y una longitud media de 20 nm, más pequeñas que las nanopartículas originales, y están rodeadas por una capa externa que podría ser el resultado de la modificación de la superficie por el LI4.

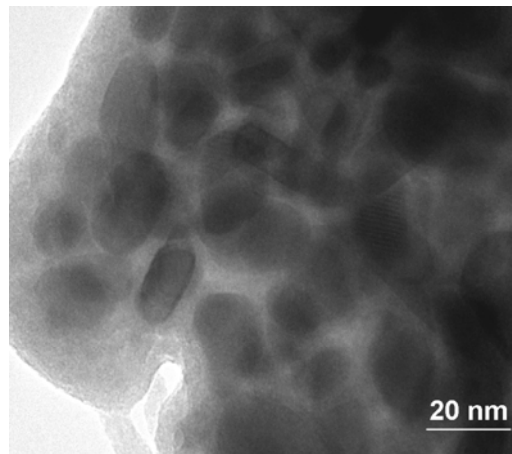


Figura 4.119. Micrografía TEM (magnificación de la figura 4.116b).

En este caso, el espectro EDS (figura 4.120) muestra una alta proporción de fósforo y un relativamente bajo contenido de flúor. Estos resultados apuntan a una descomposición del anión hexafluorofosfato.

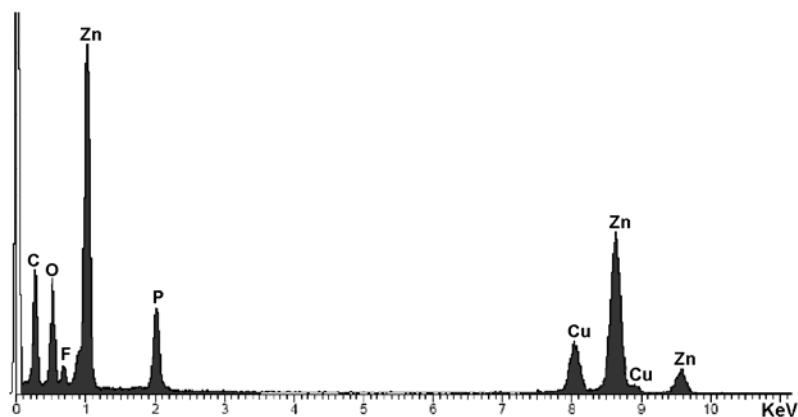


Figura 4.120. Espectro EDS de la fase rica en fósforo de ZnO-LI4 (1:10)

En este sentido, un reciente estudio [182] ha propuesto la formación del HF y $[(-\text{Si-OPF}_5)^- (\text{Imidazolio})^+]$ por la reacción de un líquido iónico de hexafluorofosfato con grupos hidroxilo sobre superficies de silicio.

En la figura 4.121 se muestra una región del ZnO-LI4 (1:10) donde sólo se pueden observar nanofilamentos con una longitud de unos 50 nm y muy pocos nanómetros de espesor. Los resultados de EDS recogidos en la figura 4.121 y en la tabla 4.36 muestran que contienen fósforo junto con una alta proporción de flúor.

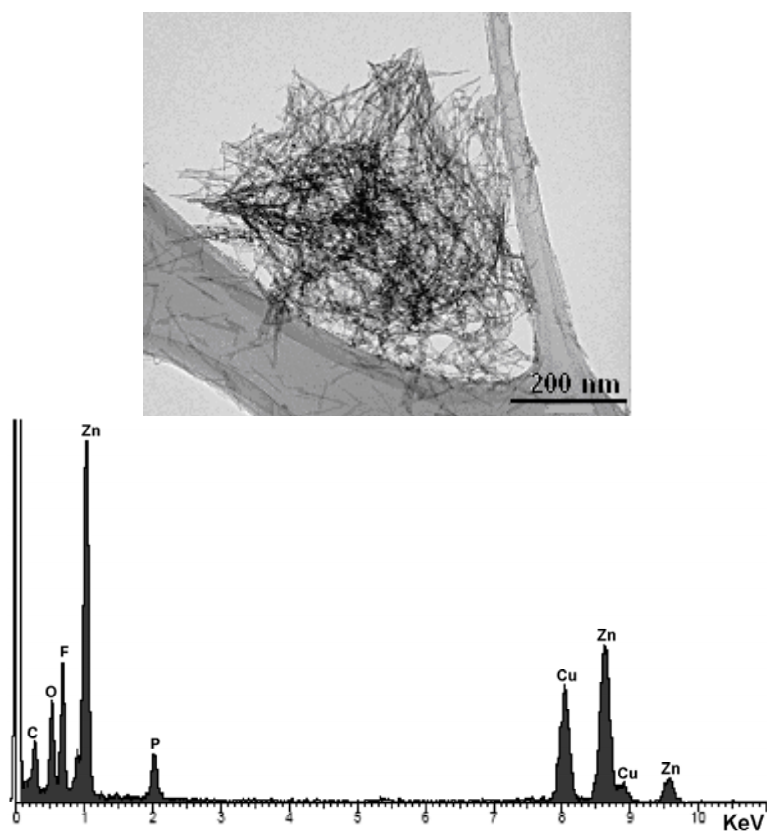


Figura 4.121. Micrografía TEM y espectro EDS de nanofilamentos de ZnO-LI4 (1:10)

Finalmente, para la muestra de ZnO-LI4 (1:10), en la figura 4.122, se observan agujas de escala micrométrica que muestran alta cristalinidad según indica el patrón de difracción de electrones. El análisis EDS de la figura 4.123, y los valores recogidos en la tabla 4.36 muestra que estas agujas están formadas por fluoruro de cinc.

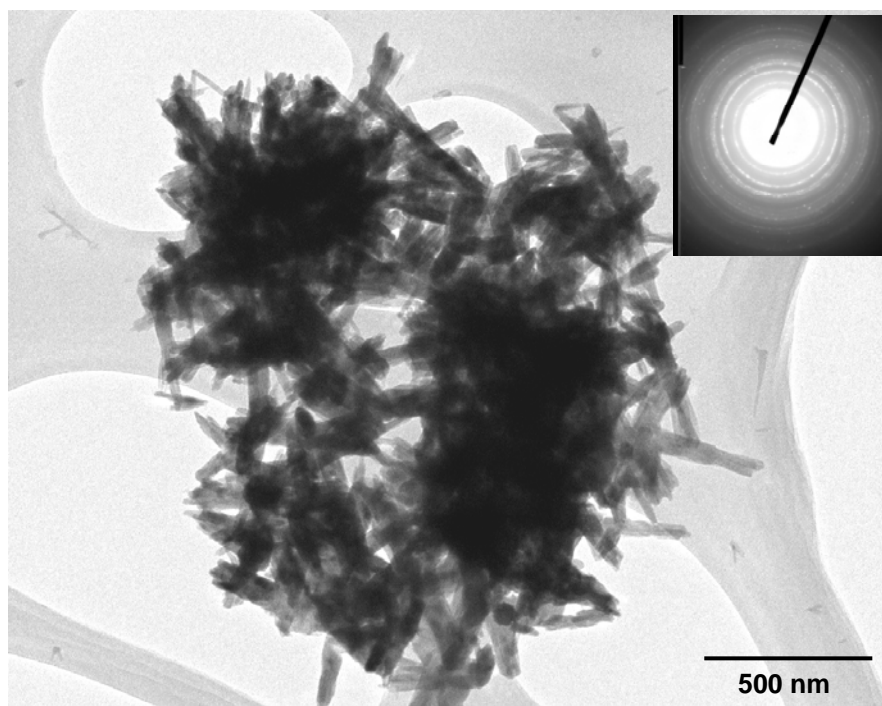


Figura 4.122. Micrografía TEM de agujas de ZnF_2 .

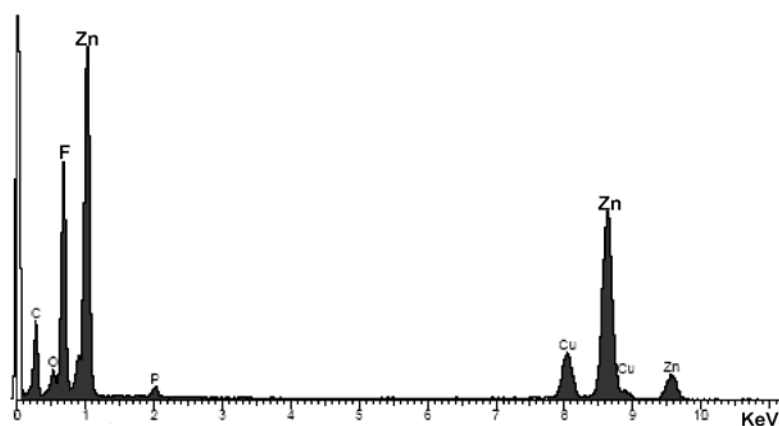


Figura 4.123. Espectro EDS de agujas de ZnF_2

El tamaño y forma de estas agujas de ZnF_2 es similar a las descritas previamente por Jacob y colaboradores [183] para sales de Zn^{2+} disueltas en líquidos iónicos. La formación de las agujas de fluoruro de cinc no se observó en los nanocomposites de policarbonato, debido probablemente al efecto estabilizante que ejercen las cadenas poliméricas bajo las condiciones de inyección [181].

La tabla 4.36 recoge las abundancias relativas de los espectros EDS de cada tipo de nanoestructuras.

Tabla 4.36. Abundancia relativa de los elementos mediante EDS

Elemento	% en peso (% atómico)			
	ZnO puras	Nanofilamentos	Nanoestructuras redondeadas	Agujas
Zn	80,14 (54,27)	81,56 (56,64)	84,91 (65,86)	84,33 (61,09)
O	19,86 (45,73)	6,28 (17,82)	5,30 (16,79)	1,31 (3,87)
F	-	8,35 (19,96)	1,28 (3,40)	13,57 (33,83)
P	-	3,80 (5,57)	8,52 (13,95)	0,79 (1,21)

Los tres tipos de nanoestructuras con morfologías y composición diferentes, descritas para la mezcla ZnO-LI4 (1:10) en las figuras 4.117, 4.121 y 4.122, están de acuerdo con las energías de ligadura para el flúor encontradas en los espectros de XPS (apartado 4.4.6.3).

Estos resultados confirman el proceso de disociación del anión hexafluorofostato, como resultado de la interacción con las nanopartículas de ZnO a alta temperatura. Los complejos procesos químicos que tienen lugar en la interfase ZnO-LI, podrían relacionarse con defectos de empaquetamiento, como los debidos a deficiencia de oxígeno y la presencia de superficies polares en la estructura cristalina del ZnO [154,184].

4.4.6.5. Estudio mediante difracción de rayos X

La figura 4.124 muestra los difractogramas de las nanopartículas de ZnO en estado de recepción en comparación con las de ZnO-LI4 (1:3) y ZnO-LI4 (1:10).

Todos los picos del ZnO y ZnO-LI4 (1:3) pueden asignarse a una estructura hexagonal con alta cristalinidad (JCPDS no. 36-1451) [185].

El difractograma y las distancias encontradas para ZnO-LI4 (1:10) (figura 4.124) se pueden asignar a una fase ZnF_2 de estructura tetragonal [183] como se puede observar en la figura 4.125a, y que está de acuerdo con los resultados del análisis de las agujas mediante TEM y EDS en la figura 4.123 y tabla 4.36.

Sin embargo, los picos de difracción de ZnO-LI4 (1:10) son anchos, lo que indica la presencia de alguna fase amorfa o de baja cristalinidad. Este hecho puede ser atribuido a las nanoestructuras de ZnO modificadas con LI4 descritas en las figuras 4.119, 4.121 y en la tabla 4.36. De hecho, la figura 4.125b, muestra que los débiles picos de difracción observados para ZnO-LI4 (1:10) hacia 20° podrían deberse al líquido iónico.

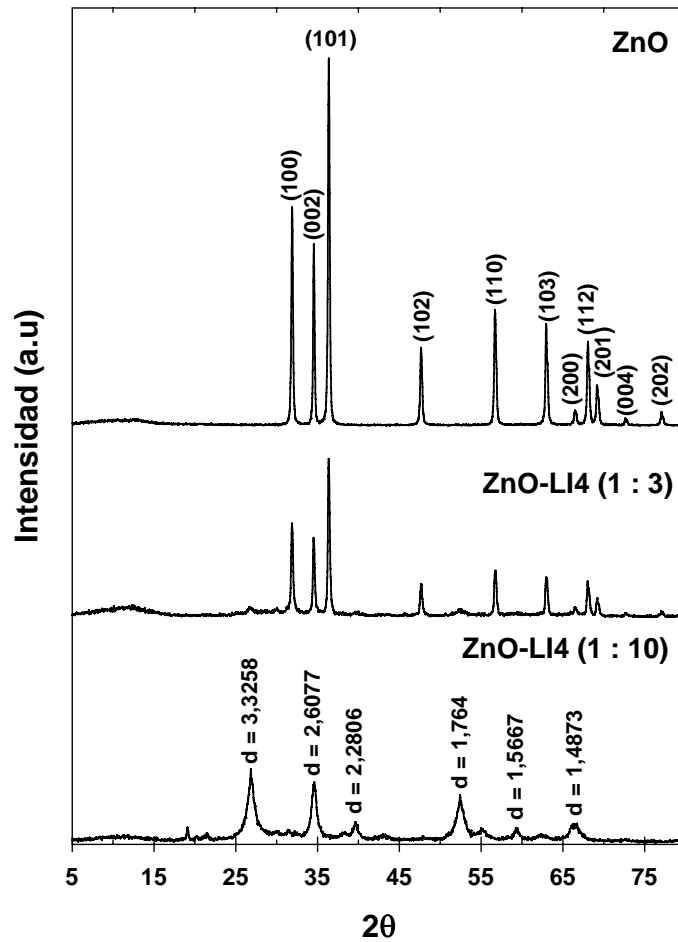


Figura 4.124. Difractogramas XRD de ZnO, ZnO-Li4 (1:3) y ZnO-Li4 (1:10) (distancias en Å).

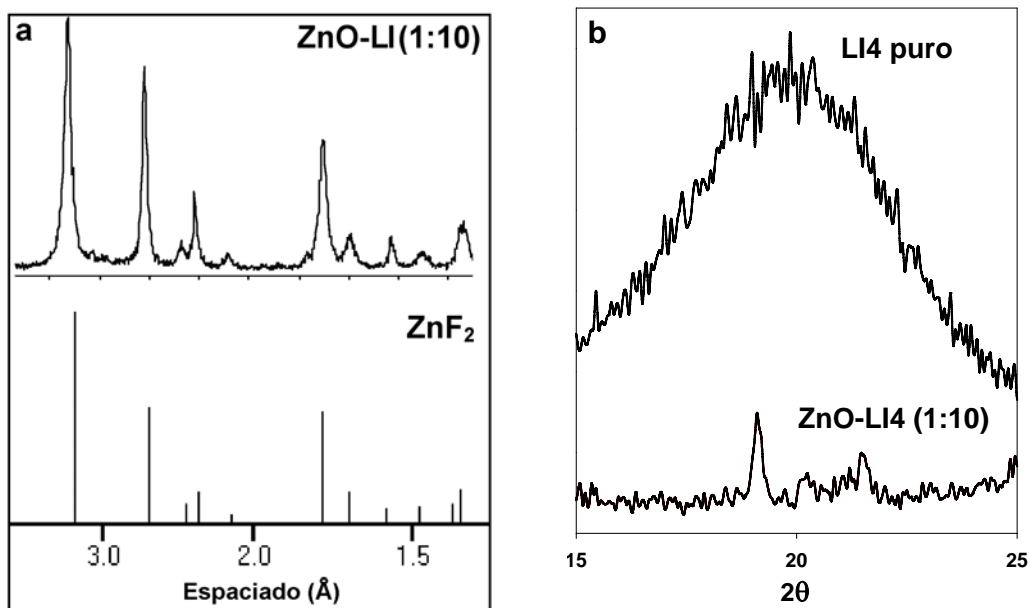


Figura 4.125. Difractogramas XRD del ZnO-Li4 (1:10): a) Comparado con ZnF_2 puro y b) comparado con Li4 puro.

V. Conclusiones y perspectivas futuras

V. Conclusiones y perspectivas futuras

5.1. Conclusiones

1. Se ha estudiado el uso de líquidos iónicos derivados del imidazolio como lubricantes y aditivos de resina epoxi, así como de los termoplásticos poliestireno, poliamida 6 y policarbonato.
2. En presencia de líquidos iónicos como lubricantes externos, las tasas de desgaste de los polímeros contra acero inoxidable son despreciables.
3. Los líquidos iónicos como lubricantes externos reducen la fricción y el desgaste de los polímeros contra acero AISI 52100. Sin embargo, en este caso se produce la reacción de tribocorrosión del acero con los aniones reactivos como el tetrafluoroborato, para producir la precipitación de partículas de fluoruro de hierro en el contacto, lo que incrementa puntualmente el coeficiente de fricción.
4. Se han obtenido nuevas dispersiones con concentraciones variables del líquido iónico tetrafluoroborato de 1-etil, 3-metilimidazolio en matrices de resina epoxi en las que el líquido iónico se encuentra concentrado en cavidades redondeadas de entre 2 y 3 micras de diámetro. La concentración óptima de líquido iónico para una máxima reducción de fricción y desgaste se encuentra en torno al 3% en peso.
5. Se han obtenido nuevas dispersiones con concentraciones variables del líquido iónico tetrafluoroborato de 1-etil, 3-metilimidazolio en matrices de poliestireno, encontrándose una máxima reducción de los coeficientes de fricción y desgaste en seco para una concentración de líquido iónico del 3% en peso.
6. Mediante moldeo por inyección se obtuvo la nueva dispersión de un 3% en peso de hexafluorofosfato de 1-hexil, 3-metilimidazolio en poliamida 6, en la que el líquido iónico actúa como plastificante. La nueva dispersión presenta valores de fricción y desgaste muy bajos, que se mantienen tanto a temperaturas variables como bajo presiones de contacto elevadas.
7. Se han obtenido nuevas dispersiones con concentraciones variables de nanopartículas de óxido de cinc en una matriz de policarbonato. Sólo para una concentración del 0,5 % en peso se observa una mejora de la fricción y el desgaste en seco de policarbonato bajo la configuración de segmento-anillo.

8. Los ensayos de microrayado ponen de manifiesto la escasa influencia de las nanopartículas de óxido de cinc, ya que disminuyen la resistencia del policarbonato a altas cargas, o a bajas velocidades en ensayos de multirayado, mientras que en condiciones más suaves, los resultados en función de la dirección de deslizamiento dependen de la orientación más que de la presencia del aditivo.
9. Si se añade hexafluorofosfato de 1-hexil, 3-metilimidazolio a la dispersión de nanopartículas de óxido de cinc en policarbonato, se obtiene un nuevo material con prestaciones tribológicas mejoradas, que se atribuyen a los cambios de tamaño, morfología y distribución de las nanopartículas debido a su modificación superficial por el líquido iónico.
10. La interacción de las nanopartículas con el líquido iónico fuera de la matriz de policarbonato da lugar al menos a tres tipos de nanoestructuras con diferente tamaño, morfología y composición, como resultado de la reacción con el anión hexafluorofosfato.

5.2. Perspectivas futuras

Esta Tesis doctoral deja abierta algunas líneas de investigación que complementarían el presente estudio. Entre ellas cabe destacar:

- Comparar las prestaciones obtenidas para los derivados de imidazolio con las de otros líquidos iónicos con distintas combinaciones de aniones y cationes, con el fin de optimizar la relación composición-propiedades-aplicaciones.
- Utilización de polímeros de alta resistencia para el desarrollo de nuevas dispersiones polímero-líquido iónico.
- Obtención de nuevas nanoestructuras por modificación de nanopartículas con líquidos iónicos.
- Selección de las nanoestructuras más favorables para la obtención de nuevos nanocomposites.
- Aplicar las tecnologías de obtención de nanodispersiones y nanocomposites al desarrollo de películas y recubrimientos.

VI. Bibliografía

VI. Bibliografía

1. H. P. Jost, Proceedings of the 1st European Conference on Lubrication Management and Technology, Opening address. pp. 3-7. Jost Institute, Preston, Reino Unido, (2007)
2. G. W. Stachowiak, A. W. Batchelor, "Engineering Tribology", Butterworth Heinemann, (2006)
3. J. Brydson, "Plastics Materials", Butterworth Heinemann, (2000)
4. "Engineered Materials Handbook", Vol II: Engineering plastics, ASM International, (1998)
5. T. A. Osswald, "Materials Science of Polymers for Engineers", Hanser Publishers, (2003)
6. H. Belofsky, "Plastics: Product Design and Process Engineering", Hanser Publishers, (1995)
7. G. Pritchard, "Plastics Additives: An A-Z Reference", Chapman & Hall, (1998)
8. D. J. T. Hill, G. A. George, D. G. Rogers, "A Systematic Study of the Microwave and Thermal Cure Kinetics of the DGEBA/DDS and DGEBA/DDM Epoxy-Amine Resin Systems", Polymers for Advanced Technologies, 13 (2002) 353-362
9. C. A. May, "Epoxy Resins: Chemistry and Technology, 2nd ed", Marcel Dekker, New York, (1988)
10. K. Dusek, "Network Formation in Curing of Epoxy-Resins", Advances in Polymer Science, 78 (1986) 1-59
11. "Polymer Data Handbook", Oxford University Press, (1999)
12. M. I. Kohan, "Nylon Plastics Handbook", Hanser Publishers, (1995)
13. A. H. Tullo, "Plastic Additives, Steady Evolution", Chemical & Engineering News, 78 (2000) 21.
14. H. Unal, A. Mimaroglu, U. Kadioglu, H. Ekiz, "Sliding Friction and Wear Behaviour of Polytetrafluoroethylene and Its Composites Under Dry Conditions", Materials & Design, 25 (2004) 239-245
15. M. D. Bermúdez, F. J. Carrión-Vilches, C. Martínez-Nicolás, "Wear of Liquid Crystal-Additivated Polymers Against Steel", Journal of Applied Polymer Science, 74 (1999) 831-837

16. M. D. Bermúdez, F. J. Carrión-Vilches, I. Martínez-Mateo, G. Martínez-Nicolás, "Comparative Study of the Tribological Properties of Polyamide 6 Filled With Molybdenum Disulfide and Liquid Crystalline Additives", *Journal of Applied Polymer Science*, 81 (2001) 2426-2432
17. M. D. Bermúdez, F. J. Carrión-Vilches, J. J. Cervantes, "Structural Characterization of Polymer-Liquid Crystal Dispersions", *Polymer International*, 51 (2002) 1256-1260
18. M. D. Bermúdez, F. J. Carrión, J. J. Cervantes, "Propiedades Tribológicas De Polietersulfona. Efecto De La Configuración Del Contacto y Del Lubricante", *Información Tecnológica*, 14 (2003) 53-56
19. M. D. Bermúdez, W. Brostow, F. J. Carrión-Vilches, J. J. Cervantes, D. Pietkiewicz, "Friction and Multiple Scratch Behavior of Polymer Plus Monomer Liquid Crystal Systems", *Polymer*, 46 (2005) 347-362
20. M. D. Bermúdez, W. Brostow, F. J. Carrión, J. J. Cervantes, D. Pietkiewicz, "Wear of Thermoplastics Determined by Multiple Scratching", *E-Polymers*, N° 001 (2005)
21. M. D. Bermúdez, W. Brostow, F. J. Carrión, J. J. Cervantes, G. Darmala, J. M. Pérez, "Scratch Velocity and Wear Resistance", *E-Polymers*, N° 003 (2005)
22. M. D. Bermúdez, F. J. Carrión, J. J. Cervantes, G. Martínez-Nicolás, "Procedimientos de fabricación, preparación y composición de nuevas dispersiones polímero-cristal líquido con propiedades mejoradas", *Patente N°: 200402202 (7). España* (2007)
23. J. J. Cervantes, "Desarrollo y estudio tribológico de nuevas dispersiones de cristales líquidos en polímeros termoplásticos", *Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Cartagena*, (2005)
24. S. Keskin, D. Kayrak-Talay, U. Akman, O. Hortacsu, "A Review of Ionic Liquids Towards Supercritical Fluid Applications", *Journal of Supercritical Fluids*, 43 (2007) 150-180
25. A. K. Burrell, R. E. Del Sesto, S. N. Baker, T. M. McClesky, G. A. Baker, "The Large Scale Synthesis of Pure Imidazolium and Pyrrolidinium Ionic Liquids (Vol 9, Pg 449, 2007)", *Green Chemistry*, 9 (2007) 809-809
26. M. J. Earle, K. R. Seddon, "Ionic Liquids. Green Solvents for the Future", *Pure and Applied Chemistry*, 72 (2000) 1391-1398
27. H. L. Ngo, K. LeCompte, L. Hargens, A. B. McEwen, "Thermal Properties of Imidazolium Ionic Liquids", *Thermochimica Acta*, 357-358 (2000) 97-102
28. I. Krossing, J. M. Slattery, C. Daguenet, P. J. Dyson, A. Oleinikova, H. Weingartner, "Why Are Ionic Liquids Liquid? A Simple Explanation Based on Lattice and Solvation Energies", *J. Am. Chem. Soc.*, 128 (2006) 13427-13434
29. J. D. Holbrey, K. R. Seddon, "The Phase Behaviour of 1-Alkyl-3-Methylimidazolium Tetrafluoroborates; Ionic Liquids and Ionic Liquid Crystals", *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions*, (1999) 2133-2139

30. K. R. Harris, L. A. Woolf, M. Kanakubo, "Temperature and Pressure Dependence of the Viscosity of the Ionic Liquid 1-Butyl-3-Methylimidazolium Hexafluorophosphate", *Journal of Chemical and Engineering Data*, 50 (2005) 1777-1782
31. O.O. Okoturo, T.J. VanderNoot, "Temperature Dependence of Viscosity for Room Temperature Ionic Liquids", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 568 (2004) 167-181
32. J. A. Widegren, A. Laesecke, J. W. Magee, "The Effect of Dissolved Water on the Viscosities of Hydrophobic Room-Temperature Ionic Liquids", *Chemical Communications*, (2005) 1610-1612
33. T. Umecky, M. Kanakubo, Y. Ikushima, "Effects of Alkyl Chain on Transport Properties in 1-Alkyl-3-Methylimidazolium Hexafluorophosphates", *Journal of Molecular Liquids*, 119 (2005) 77-81
34. J. Vila, P. Gines, J. M. Pico, C. Franjo, E. Jimenez, L. M. Varela, O. Cabeza, "Temperature Dependence of the Electrical Conductivity in EMIM-Based Ionic Liquids -Evidence of Vogel-Tamman-Fulcher Behavior", *Fluid Phase Equilibria*, 242 (2006) 141-146
35. U. Domanska, A. Marciniak, "Solubility of 1-Alkyl-3-Methylimidazolium Hexafluorophosphate in Hydrocarbons", *Journal of Chemical and Engineering Data*, 48 (2003) 451-456
36. C. Wakai, A. Oleinikova, M. Ott, H. Weingartner, "How Polar Are Ionic Liquids? Determination of the Static Dielectric Constant of an Imidazolium-Based Ionic Liquid by Microwave Dielectric Spectroscopy", *Journal of Physical Chemistry B*, 109 (2005) 17028-17030
37. H. Olivier, "Recent Developments in the Use of Non-Aqueous Ionic Liquids for Two-Phase Catalysis", *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, 146 (1999) 285-289
38. P. Bonhote, A. P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Gratzel, "Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts", *Inorganic Chemistry*, 35 (1996) 1168-1178
39. H. Zhao, "Innovative Applications of Ionic Liquids As "Green" Engineering Liquids", *Chemical Engineering Communications*, 193 (2006) 1660-1677
40. R. G. Reddy, Z. J. Zhang, M. F. Arenas, D. M. Blake, "Thermal Stability and Corrosivity Evaluations of Ionic Liquids As Thermal Energy Storage Media", *High Temperature Materials and Processes*, 22 (2003) 87-94
41. J. D. Holbrey, K. R. Seddon, "Ionic Liquids", *Clean Products and Processes*, 1 (1999) 223-236
42. P. Yu, Y. Q. Lin, L. Xiang, L. Su, J. Zhang, L. Q. Mao, "Molecular Films of Water-Miscible Ionic Liquids Formed on Glassy Carbon Electrodes: Characterization and Electrochemical Applications", *Langmuir*, 21 (2005) 9000-9006

43. W. Lu, A. G. Fadeev, B. H. Qi, E. Smela, B. R. Mattes, J. Ding, G. M. Spinks, J. Mazurkiewicz, D. Z. Zhou, G. G. Wallace, D. R. MacFarlane, S. A. Forsyth, M. Forsyth, "Use of Ionic Liquids for Pi-Conjugated Polymer Electrochemical Devices", *Science*, 297 (2002) 983-987
44. C. M. Gordon, J. D. Holbrey, A. R. Kennedy, K. R. Seddon, "Ionic Liquid Crystals: Hexafluorophosphate Salts", *Journal of Materials Chemistry*, 8 (1998) 2627-2636
45. K. O. Evans, "Room-Temperature Ionic Liquid Cations Act As Short-Chain Surfactants and Disintegrate a Phospholipid Bilayer (Vol 274, Pg 11, 2006)", *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, 286 (2006) 145-145
46. S. N. Baker, E. B. Brauns, T. M. McCleskey, A. K. Burrell, G. A. Baker, "Fluorescence Quenching Immunoassay Performed in an Ionic Liquid", *Chemical Communications*, (2006) 2851-2853
47. C. B. Jones, R. Haiges, T. Schroer, K. O. Christe, "Oxygen-Balanced Energetic Ionic Liquid", *Angewandte Chemie-International Edition*, 45 (2006) 4981-4984
48. M. Deetlefs, K. R. Seddon, M. Shara, "Neoteric Optical Media for Refractive Index Determination of Gems and Minerals", *New Journal of Chemistry*, 30 (2006) 317-326
49. M. Freemantle, "BASF's Smart Ionic Liquid", *Chemical & Engineering News*, 81 (2006) 9-9
50. H. Xue, R. Verma, J. M. Shreeve, "Review of Ionic Liquids With Fluorine-Containing Anions", *Journal of Fluorine Chemistry*, 127 (2006) 159-176
51. B. Jastorff, K. Molter, P. Behrend, U. Bottin-Weber, J. Filser, A. Heimers, B. Ondruschka, J. Ranke, M. Schaefer, H. Schroder, A. Stark, P. Stepnowski, F. Stock, R. Stormann, S. Stolte, U. Welz-Biermann, S. Ziegert, J. Thoming, "Progress in Evaluation of Risk Potential of Ionic Liquids-Basis for an Eco-Design of Sustainable Products", *Green Chemistry*, 7 (2005) 362-372
52. M. Matzke, S. Stolte, K. Thiele, T. Jufferholz, J. Arning, J. Ranke, U. Welz-Biermann, B. Jastorff, "The Influence of Anion Species on the Toxicity of 1-Alkyl-3-Methylimidazolium Ionic Liquids Observed in an (Eco) Toxicological Test Battery", *Green Chemistry*, 9 (2007) 1198-1207
53. P. J. Scammells, J. L. Scott, R. D. Singer, "Ionic Liquids: The Neglected Issues", *Australian Journal of Chemistry*, 58 (2005) 155-169
54. M. J. Earle, J. M. S. S. Esperanca, M. A. Gilea, J. N. C. Lopes, L. P. N. Rebelo, J. W. Magee, K. R. Seddon, J. A. Widegren, "The Distillation and Volatility of Ionic Liquids", *Nature*, 439 (2006) 831-834
55. B. Yu, F. Zhou, Z. G. Mu, Y. M. Liang, W. M. Liu, "Tribological Properties of Ultra-Thin Ionic Liquid Films on Single-Crystal Silicon Wafers With Functionalized Surfaces", *Tribology International*, 39 (2006) 879-887

56. C. H. Zhang, "Research on Thin Film Lubrication: State of the Art", *Tribology International*, 38 (2005) 443-448
57. C. Pinilla, M. G. Del Popolo, R. M. Lynden-Bell, J. Kohanoff, "Structure and Dynamics of a Confined Ionic Liquid. Topics of Relevance to Dye-Sensitized Solar Cells", *Journal of Physical Chemistry B*, 109 (2005) 17922-17927
58. C. F. Ye, W. M. Liu, Y. X. Chen, L. G. Yu, "Room-Temperature Ionic Liquids: a Novel Versatile Lubricant", *Chemical Communications*, (2001) 2244-2245
59. W. Liu, C. Ye, Y. Chen, Z. Ou, D. C. Sun, "Tribological Behavior of Sialon Ceramics Sliding Against Steel Lubricated by Fluorine-Containing Oils", *Tribology International*, 35 (2002) 503-509
60. W. M. Liu, C. F. Ye, Q. Y. Gong, H. Z. Wang, P. Wang, "Tribological Performance of Room-Temperature Ionic Liquids As Lubricant", *Tribology Letters*, 13 (2002) 81-85
61. R. A. Reich, P. A. Stewart, J. Bohaychick, J. A. Urbanski, "Base Oil Properties of Ionic Liquids", *Lubrication Engineering*, 59 (2003) 16-21
62. Z. G. Mu, W. M. Liu, S. Zhang, "Functional Room-Temperature Ionic Liquids As Lubricants for an Aluminum-on-Steel System", *Chemistry Letters*, 33 (2004) 524-525
63. Z. G. Mu, F. Zhou, S. X. Zhang, Y. M. Liang, W. M. Liu, "Effect of the Functional Groups in Ionic Liquid Molecules on the Friction and Wear Behavior of Aluminum Alloy in Lubricated Aluminum-on-Steel Contact", *Tribology International*, 38 (2005) 725-731
64. A. E. Jiménez, M. D. Bermúdez, P. Iglesias, F. J. Carrión, G. Martínez-Nicolás, "1-N-Alkyl -3-Methylimidazolium Ionic Liquids As Neat Lubricants and Lubricant Additives in Steel-Aluminium Contacts", *Wear*, 260 (2006) 766-782
65. A. E. Jiménez, M. D. Bermúdez, F. J. Carrión, G. Martínez-Nicolás, "Room Temperature Ionic Liquids As Lubricant Additives in Steel-Aluminium Contacts: Influence of Sliding Velocity, Normal Load and Temperature", *Wear*, 261 (2006) 347-359
66. B.S. Phillips, J.S. Zabinski, "Ionic Liquid Lubrication Effects on Ceramics in a Water Environment", *Tribology Letters*, 17 (2004) 533-541
67. B. A. Omotowa, B. S. Phillips, J. S. Zabinski, J. M. Shreeve, "Phosphazene-Based Ionic Liquids: Synthesis, Temperature-Dependent Viscosity, and Effect As Additives in Water Lubrication of Silicon Nitride Ceramics", *Inorganic Chemistry*, 43 (2004) 5466-5471
68. G. Yu, F. Zhou, W. M. Liu, Y. M. Liang, S. Q. Yan, "Preparation of Functional Ionic Liquids and Tribological Investigation of Their Ultra-Thin Films", *Wear*, 260 (2006) 1076-1080
69. J. N. A. C. Lopes, A. A. H. Padua, "Nanostructural Organization in Ionic Liquids", *Journal of Physical Chemistry B*, 110 (2006) 3330-3335

70. J. Dupont, "On the Solid, Liquid and Solution Structural Organization of Imidazolium Ionic Liquids", *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 15 (2004) 341-350
71. C. S. Consorti, P. A. Z. Suarez, R. F. de Souza, R. A. Burrow, D. H. Farrar, A. J. Lough, W. Loh, L. H. M. da Silva, J. Dupont, "Identification of 1,3-Dialkylimidazolium Salt Supramolecular Aggregates in Solution", *Journal of Physical Chemistry B*, 109 (2005) 4341-4349
72. K. Matsumoto, R. Hagiwara, Y. Ito, S. Kohara, K. Suzuya, "Structural Analysis of 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Bifluoride Melt", *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, 199 (2003) 29-33
73. H. Wang, Q. Lu, C. Ye, W. Liu, Z. Cui, "Friction and Wear Behaviors of Ionic Liquid of Alkylimidazolium Hexafluorophosphates As Lubricants for Steel/Steel Contact", *Wear*, 256 (2004) 44-48
74. Q. M. Lu, H. Z. Wang, C. F. Ye, W. M. Liu, Q. J. Xue, "Room Temperature Ionic Liquid 1-Ethyl-3-Hexylimidazolium-Bis(Trifluoromethylsulfonyl)-Imide As Lubricant for Steel-Steel Contact", *Tribology International*, 37 (2004) 547-552
75. C. Ye, W. Liu, Y. Chen, Z. Ou, "Tribological Behavior of Dy-Sialon Ceramics Sliding Against Si₃N₄ Under Lubrication of Fluorine-Containing Oils", *Wear*, 253 (2002) 579-584
76. A. E. Jiménez, M. D. Bermúdez, "Ionic Liquids As Lubricants for Steel-Aluminum Contacts at Low and Elevated Temperatures", *Tribology Letters*, 26 (2007) 53-60
77. W. Hübner, T. Gradt, T. Schneider, H. Borner, "Tribological Behaviour of Materials at Cryogenic Temperatures", *Wear*, 216 (1998) 150-159
78. Z. Zhang, P. Klein, G. Theiler, W. Hubner, R. Ubner, "Sliding Performance of Polymer Composites in Liquid Hydrogen and Liquid Nitrogen", *Journal of Materials Science*, 39 (2004) 2989-2995
79. T. Gradt, T. Schneider, W. Hubner, H. Borner, "Friction and Wear at Low Temperatures", *International Journal of Hydrogen Energy*, 23 (1998) 397-403
80. H. Unal, A. Mimaroglu, "Friction and Wear Behaviour of Unfilled Engineering Thermoplastics", *Materials & Design*, 24 (2003) 183-187
81. N. K. Myshkin, M. I. Petrokovets, A. V. Kovalev, "Tribology of Polymers: Adhesion, Friction, Wear, and Mass-Transfer", *Tribology International*, 38 (2005) 910-921
82. B. J. Briscoe, S. K. Sinha, "Wear of Polymers", *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part J-Journal of Engineering Tribology*, 216 (2002) 401-413
83. I. M. Hutchings, "Tribology, Friction and Wear of Engineering Materials", Edward Arnold, (1992)

84. B. J. Briscoe, "Isolated Contact Stress Deformations of Polymers: the Basis for Interpreting Polymer Tribology", *Tribology International*, 31 (1998) 121-126
85. B. J. Briscoe, S. K. Sinha, "Scratch Resistance and Localised Damage Characteristics of Polymer Surfaces - a Review", *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 34 (2003) 989-1002
86. S. K. Sinha, D. B. J. Lim, "Effects of Normal Load on Single-Pass Scratching of Polymer Surfaces", *Wear*, 260 (2006) 751-765
87. W. Brostow, W. Chonkaew, L. Rapoport, Y. Soifer, A. Verdyan, Y. Soifer, "Grooves in Scratch Testing", *Journal of Materials Research*, 22 (2007) 2483-2487
88. B. J. Briscoe, "Tribology of Polymers: a Perspective, En: Microstructure and Microtribology of Polymers Surfaces", V. V. Tsukruk, K. J. Wahl (eds). ACS Symposium Series. Washington DC, (2000) 2-22
89. Y. Ikada, Y. Uyama, "Lubricating polymer surfaces", Technomic, (1993)
90. Z. Z. Zhang, Q. J. Xue, W. M. Liu, W. C. Shen, "Friction and Wear Behaviors of Several Polymers Under Oil-Lubricated Conditions", *Journal of Applied Polymer Science*, 68 (1998) 2175-2182
91. M. D. Bermúdez, G. Martínez-Nicolás, F. J. Carrión-Vilches, "Tribological Properties of Liquid Crystals As Lubricant Additives", *Wear*, 212 (1997) 188-194
92. P. Iglesias, "Propiedades tribológicas de materiales base aluminio", Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Cartagena, (2003)
93. P. Iglesias, M. D. Bermúdez, F. J. Carrión, G. Martínez-Nicolás, "Friction and Wear of Aluminium-Steel Contacts Lubricated With Ordered Fluids-Neutral and Ionic Liquid Crystals As Oil Additives", *Wear*, 256 (2004) 386-392
94. J. Silver, P. J. Marsh, C. S. Frampton, "N-Dodecylammonium Chloride", *Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications*, 51 (1995) 2432-2434
95. J. D. Gault, H. A. Gallardo, H. J. Muller, "Thermotropic Mesophases of the C-8, C-10, C-12 and C-16 Normal-Alkyl Ammonium Chlorides", *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 130 (1985) 163-177
96. M. Mucha, "Polymer As an Important Component of Blends and Composites With Liquid Crystals", *Progress in Polymer Science*, 28 (2003) 837-873
97. P. S. Drzaic, "Liquid crystal dispersions. Series on liquid crystals, Vol.1", World Scientific, (1995)
98. L. Bouteiller, P. LeBarny, "Polymer-Dispersed Liquid Crystals: Preparation, Operation and Application", *Liquid Crystals*, 21 (1996) 157-174
99. D. Churchill, J. V. Cartmell, "Radiation sensitive display device containig encapsulated cholesteric liquid crystals", U.S. Patent 3.578.844, (1971)

100. G. Martínez-Nicolás, "Síntesis y propiedades tribológicas de cristales líquidos", Tesis Doctoral. Universidad de Murcia, (1998)
101. S. Wacharawichanant, S. Thongyai, S. Tanodekaew, J. S. Higgins, N. Clarke, "Spinodal Decomposition As a Probe to Measure the Effects on Molecular Motion in Poly(Styrene-Co-Acrylonitrile) and Poly(Methyl Methacrylate) Blends After Mixing With a Low Molar Mass Liquid Crystal or Commercial Lubricant", *Polymer*, 45 (2004) 2201-2209
102. P. Kubisa, "Ionic Liquids in the Synthesis and Modification of Polymers", *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry*, 43 (2005) 4675-4683
103. M. P. Scott, M. G. Benton, M. Rahman, C. S. Brazel, "Plasticizing Effects of Imidazolium Salts in PMMA: High-Temperature Stable Flexible Engineering Materials", *Ionic Liquids as Green Solvents: Progress and Prospects ACS Symposium Series*, (2003) 468-477
104. M. Rahman, C. S. Brazel, "The Plasticizer Market: an Assessment of Traditional Plasticizers and Research Trends to Meet New Challenges", *Progress in Polymer Science*, 29 (2004) 1223-1248
105. K. Kowalczyk, T. Spychaj, "Ionic Liquids As Convenient Latent Hardeners of Epoxy Resins", *Polimery*, 48 (2003) 833-835
106. E. I. Lozinskaya, A. S. Shaplov, Y. S. Vygodskii, "Direct Polycondensation in Ionic Liquids", *European Polymer Journal*, 40 (2004) 2065-2075
107. Y. S. Vygodskii, E. L. Lozinskaya, A. S. Shaplov, "Ionic Liquids As Novel Reaction Media for the Synthesis of Condensation Polymers", *Macromolecular Rapid Communications*, 23 (2002) 676-680
108. J. Kadokawa, Y. Iwasaki, H. Tagaya, "Ring-Opening Polymerization of Ethylene Carbonate Catalyzed With Ionic Liquids: Imidazolium Chloroaluminate and Chlorostannate Melts", *Macromolecular Rapid Communications*, 23 (2002) 758-760
109. B. Singh, S. S. Sekhon, "Polymer Electrolytes Based on Room Temperature Ionic Liquid: 2,3-Dimethyl-1-Octylimidazolium Triflate", *Journal of Physical Chemistry B*, 109 (2005) 16539-16543
110. A. Lewandowski, A. Swiderska, "New Composite Solid Electrolytes Based on a Polymer and Ionic Liquids", *Solid State Ionics*, 169 (2004) 21-24
111. R. Marcilla, E. Ochoteco, C. Pozo-Gonzalo, H. Grande, J. A. Pomposo, D. Mecerreyes, "New Organic Dispersions of Conducting Polymers Using Polymeric Ionic Liquids As Stabilizers", *Macromolecular Rapid Communications*, 26 (2005) 1122-1126
112. S. Y. Son, M. S. Gong, "Polymeric Humidity Sensor Using Phosphonium Salt-Containing Polymers", *Sensors and Actuators B-Chemical*, 86 (2002) 168-173
113. H. Nakajima, H. Ohno, "Preparation of Thermally Stable Polymer Electrolytes From Imidazolium-Type Ionic Liquid Derivatives", *Polymer*, 46 (2005) 11499-11504

114. M. P. Scott, M. Rahman, C. S. Brazel, "Application of Ionic Liquids As Low-Volatility Plasticizers for PMMA", *European Polymer Journal*, 39 (2003) 1947-1953
115. W. G. Sawyer, K. D. Freudenberg, P. Bhimaraj, L. S. Schadler, "A Study on the Friction and Wear Behavior of PTFE Filled With Alumina Nanoparticles", *Wear*, 254 (2003) 573-580
116. M. Q. Zhang, M. Z. Rong, S. L. Yu, B. Wetzell, K. Friedrich, "Effect of Particle Surface Treatment on the Tribological Performance of Epoxy Based Nanocomposites", *Wear*, 253 (2002) 1086-1093
117. S. P. Gubin, "Metalcontaining Nano-Particles Within Polymeric Matrices: Preparation, Structure, and Properties", *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, 202 (2002) 155-163
118. L. Rapoport, O. Nepomnyashchy, A. Verdyan, R. Popovitz-Biro, Y. Volovik, B. Ittah, R. Tenne, "Polymer Nanocomposites With Fullerene-Like Solid Lubricant", *Advanced Engineering Materials*, 6 (2004) 44-48
119. L. X. Zhao, L. Y. Zheng, S. G. Zhao, "Tribological Performance of Nano- Al_2O_3 Reinforced Polyamide 6 Composites", *Materials Letters*, 60 (2006) 2590-2593
120. P. Bhimaraj, D. L. Burris, J. Action, W. G. Sawyer, C. G. Toney, R. W. Siegel, L. S. Schadler, "Effect of Matrix Morphology on the Wear and Friction Behavior of Alumina Nanoparticle/Poly(Ethylene) Terephthalate Composites", *Wear*, 258 (2005) 1437-1443
121. N. L. Mccook, M. A. Hamilton, D. L. Burris, W. G. Sawyer, "Tribological Results of PEEK Nanocomposites in Dry Sliding Against 440C in Various Gas Environments", *Wear*, 262 (2007) 1511-1515
122. X. Shao, Q. J. Xue, W. M. Liu, M. Y. Teng, H. H. Liu, X. Q. Tao, "Tribological Behavior of Micrometer- and Nanometer- Al_2O_3 -Particle-Filled Poly(Phthalazine Ether Sulfone Ketone) Copolymer Composites Used As Frictional Materials", *Journal of Applied Polymer Science*, 95 (2005) 993-1001
123. H. Cai, F. Y. Yan, Q. J. Xue, W. M. Liu, "Investigation of Tribological Properties of Al_2O_3 -Polyimide Nanocomposites", *Polymer Testing*, 22 (2003) 875-882
124. C. J. Schwartz, S. Bahadur, "Studies on the Tribological Behavior and Transfer Film-Counterface Bond Strength for Polyphenylene Sulfide Filled With Nanoscale Alumina Particles", *Wear*, 237 (2000) 261-273
125. D. H. Xiang, K. Li, W. C. Shu, Z. Xu, "On the Tribological Properties of PTFE Filled With Alumina Nanoparticles and Graphite", *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 26 (2007) 331-339
126. D. L. Burris, W. G. Sawyer, "Improved Wear Resistance in Alumina-PTFE Nanocomposites With Irregular Shaped Nanoparticles", *Wear*, 260 (2006) 915-918

127. D. L. Burris, W. G. Sawyer, "Tribological Sensitivity of PTFE/Alumina Nanocomposites to a Range of Traditional Surface Finishes", *Tribology Transactions*, 48 (2005) 147-153
128. M. Garcia, M. de Rooij, L. Winnubst, W. E. van Zyl, H. Verweij, "Friction and Wear Studies on Nylon-6/SiO₂ Nanocomposites", *Journal of Applied Polymer Science*, 92 (2004) 1855-1862
129. Y. D. Li, Y. Z. Ma, B. Xie, S. K. Cao, Z. S. Wu, "Dry Friction and Wear Behavior of Flame-Sprayed Polyamide1010/n-SiO₂ Composite Coatings", *Wear*, 262 (2007) 1232-1238
130. X. Shao, J. Tian, W. M. Liu, Q. J. Xue, C. L. Ma, "Tribological Properties of SiO₂ Nanoparticle Filled-Phthalazine Ether Sulfone/Phthalazine Ether Ketone (50/50 Mol %) Copolymer Composites", *Journal of Applied Polymer Science*, 85 (2002) 2136-2144
131. O. H. Wang, Q. J. Xue, W. C. Shen, "The Friction and Wear Properties of Nanometre SiO₂ Filled Polyetheretherketone", *Tribology International*, 30 (1997) 193-197
132. E. Petrovicova, R. Knight, L. S. Schadler, T. E. Twardowski, "Nylon 11/Silica Nanocomposite Coatings Applied by the HVOF Process. II. Mechanical and Barrier Properties", *Journal of Applied Polymer Science*, 78 (2000) 2272-2289
133. Q. H. Wang, J. F. Xu, W. C. Shen, Q. J. Xue, "The Effect of Nanometer SiC Filler on the Tribological Behavior of PEEK", *Wear*, 209 (1997) 316-321
134. X. Shao, W. M. Liu, Q. J. Xue, "The Tribological Behavior of Micrometer and Nanometer TiO₂ Particle-Filled Poly(Phthalazine Ether Sulfone Ketone) Composites", *Journal of Applied Polymer Science*, 92 (2004) 906-914
135. S. Bahadur, C. Sunkara, "Effect of Transfer Film Structure, Composition and Bonding on the Tribological Behavior of Polyphenylene Sulfide Filled With Nano Particles of TiO₂, ZnO, CuO and SiC", *Wear*, 258 (2005) 1411-1421
136. M. H. Cho, S. Bahadur, "Study of the Tribological Synergistic Effects in Nano CuO-Filled and Fiber-Reinforced Polyphenylene Sulfide Composites", *Wear*, 258 (2005) 835-845
137. F. Li, K. A. Hu, J. L. Li, B. Y. Zhao, "The Friction and Wear Characteristics of Nanometer ZnO Filled Polytetrafluoroethylene", *Wear*, 249 (2001) 877-882
138. J. Wang, X. G. Hu, M. Tian, R. Stengler, "Study on Mechanical and Tribological Property of Nanometer ZrO₂-Filled Polyoxymethylene Composites", *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 46 (2007) 469-473
139. Q. H. Wang, Q. J. Xue, H. W. Liu, W. C. Shen, J. F. Xu, "The Effect of Particle Size of Nanometer ZrO₂ on the Tribological Behaviour of PEEK", *Wear*, 198 (1996) 216-219
140. Q. H. Wang, Q. J. Xue, W. C. Shen, J. Y. Zhang, "The Friction and Wear Properties of Nanometer ZrO₂-Filled Polyetheretherketone", *Journal of Applied Polymer Science*, 69 (1998) 135-141

141. A. Hernández, J. E. Fernández-Rico, A. Navas, J. L. Biseca, R. Chou, J. M. Díaz, "The Tribological Behaviour of ZnO Nanoparticles As an Additive to PAO6", *Wear*, 261 (2006) 256-263
142. W. W. Wang, Y. J. Zhu, "Shape-Controlled Synthesis of Zinc Oxide by Microwave Heating Using an Imidazolium Salt", *Inorganic Chemistry Communications*, 7 (2004) 1003-1005
143. P. J. Yoon, D. L. Hunter, D. R. Paul, "Polycarbonate Nanocomposites. Part 1. Effect of Organoclay Structure on Morphology and Properties", *Polymer*, 44 (2003) 5323-5339
144. P. J. Yoon, D. L. Hunter, D. R. Paul, "Polycarbonate Nanocomposites: Part 2. Degradation and Color Formation", *Polymer*, 44 (2003) 5341-5354
145. B. K. Satapathy, R. Weidisch, P. Potschke, A. Janke, "Crack Toughness Behaviour of Multiwalled Carbon Nanotube (MWNT)/Polycarbonate Nanocomposites", *Macromolecular Rapid Communications*, 26 (2005) 1246-1252
146. A. Moustaghfir, A. Rivaton, E. Tomasella, B. Mailhot, J. Cellier, M. Jacquet, J. L. Gardette, "Photostabilization of Polycarbonate by ZnO Coatings", *Journal of Applied Polymer Science*, 95 (2005) 380-385
147. Y. L. Shi, J. Wang, H. L. Li, "Photoluminescence Behavior of Purpose-Built ZnO Arrays on Different Growth Substrates", *Applied Physics A-Materials Science & Processing*, 79 (2004) 1797-1799
148. M. Antonietti, D. B. Kuang, B. Smarsly, Z. Yong, "Ionic Liquids for the Convenient Synthesis of Functional Nanoparticles and Other Inorganic Nanostructures", *Angewandte Chemie-International Edition*, 43 (2004) 4988-4992
149. J. Wang, J. M. Cao, B. Q. Fang, P. Lu, S. G. Deng, H. Y. Wang, "Synthesis and Characterization of Multipod, Flower-Like, and Shuttle-Like ZnO Frameworks in Ionic Liquids", *Materials Letters*, 59 (2005) 1405-1408
150. V. N. Bakunin, A. Y. Suslov, G. N. Kuzmina, O. P. Parenago, "Synthesis and Application of Inorganic Nanoparticles As Lubricant Components - a Review", *Journal of Nanoparticle Research*, 6 (2004) 273-284
151. W. M. Liu, S. Chen, "An Investigation of the Tribological Behaviour of Surface-Modified ZnS Nanoparticles in Liquid Paraffin", *Wear*, 238 (2000) 120-124
152. A. B. Bourlinos, A. Stassinopoulos, D. Anglos, R. Herrera, S. H. Anastasiadis, D. Petridis, E. P. Giannelis, "Functionalized ZnO Nanoparticles With Liquidlike Behavior and Their Photoluminescence Properties", *Small*, 2 (2006) 513-516
153. T. Fukushima, A. Kosaka, Y. Ishimura, T. Yamamoto, T. Takigawa, N. Ishii, T. Aida, "Molecular Ordering of Organic Molten Salts Triggered by Single-Walled Carbon Nanotubes", *Science*, 300 (2003) 2072-2074

154. J. S. Zabinski, J. H. Sanders, J. Nainaparampil, S. V. Prasad, "Lubrication Using a Microstructurally Engineered Oxide: Performance and Mechanisms", *Tribology Letters*, 8 (2000) 103-116
155. "Determination of Roughness Parameters Ra, Rz, Rmax by Means of Stylus Instruments, Terms, Measuring Condition", DIN 4768, (1990)
156. "Plastics - Standard Atmospheres for Conditioning and Testing", ISO 291, (2005)
157. ASM Handbook, Materials Characterization, vol. 10, (1992)
158. "Standard Test Method for Rubber Property-Durometer Hardness", ASTM D2240-05, (2005)
159. "Standard Test Method for Static and Kinetic Coefficients of Friction of Plastic Film and Sheeting", ASTM D1894, (2006)
160. "Standard Test Method for Wear Testing With a Pin-on-Disk Apparatus", ASTM G99-05, (2000)
161. "Standard Test Method for Wear Rate and Coefficient of Friction of Materials in Self-Lubricated Rubbing Contact Using a Thrust Washer Testing Machine", ASTM D3702-94, (2004)
162. "Plastics - Epoxy Resins - Part 2: Preparation of Test Specimens And Determination of Properties", UNE-EN ISO 3673-2, (2001)
163. "Plastics - Preparation of Tests Specimens by Machining", EN ISO 2818, (1994)
164. "Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics", ASTM D638, (2003)
165. "Fatigue and tribological properties of plastics and elastomers", PDL Handbook, (1995)
166. J. Lu, M. Q. Zhang, M. Z. Rong, S. L. Yu, B. Wetzel, K. Friedrich, "Thermal Stability of Frictional Surface Layer and Wear Debris of Epoxy Nanocomposites in Relation to the Mechanism of Tribological Performance Improvement", *Journal of Materials Science*, 39 (2004) 3817-3820
167. G. W. Ehrenstein, G. Riedel, P. Trawiel, "Thermal Analysis of Plastics Theory and Practice.", Hanser, (2004)
168. "Standard Practice for Plastics: Dynamic Mechanical Properties: Determination and Report of Procedures", ASTM D4065, (2001)
169. P. V. Vasconcelos, F. J. Lino, A. M. Baptista, R. J. L. Neto, "Tribological Behaviour of Epoxy Based Composites for Rapid Tooling", *Wear*, 260 (2006) 30-39
170. J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, "Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy", Perkin-Elmer, (1992)

171. J. Sanes, F. J. Carrión, M. D. Bermúdez, G. Martínez-Nicolás, "Ionic Liquids As Lubricants of Polystyrene and Polyamide 6-Steel Contacts. Preparation and Properties of New Polymer-Ionic Liquid Dispersions", *Tribology Letters*, 21 (2006) 121-133
172. B. M. Sole, A. Ball, "On the Abrasive Wear Behaviour of Mineral Filled Polypropylene", *Tribology International*, 29 (1996) 457-465
173. D. W. Chae, B. C. Kim, "Effects of Zinc Oxide Nanoparticles on the Physical Properties of Polyacrylonitrile", *Journal of Applied Polymer Science*, 99 (2006) 1854-1858
174. C. C. M. Ma, Y. J. Chen, H. C. Kuan, "Polystyrene Nanocomposite Materials - Preparation, Mechanical, Electrical and Thermal Properties, and Morphology", *Journal of Applied Polymer Science*, 100 (2006) 508-515
175. M. N. Xiong, G. X. Gu, B. You, L. M. Wu, "Preparation and Characterization of Poly(Styrene Butylacrylate) Latex/Nano-ZnO Nanocomposites", *Journal of Applied Polymer Science*, 90 (2003) 1923-1931
176. M. D. Bermúdez, F. J. Carrión, J. Sanes, G. Martínez-Nicolás, "Room-Temperature Ionic Liquids As New Lubricant Additives of Polymers and Polymer Nanocomposites", in: *Proceedings of the 12th International Plastics Additives and Modifiers Conference (Addcom World 2006)*, Paper 18 (2006)
177. F. J. Carrión, J. Sanes, M. D. Bermúdez, "Influence of ZnO Nanoparticle Filler on the Properties and Wear Resistance of Polycarbonate", *Wear*, 262 (2007) 1504-1510
178. Y. J. Mergler, R. J. van Kampen, W. Nauta, R. P. Schaake, B. Raas, J. G. H. van Griensven, C. J. M. Meesters, "Influence of Yield Strength and Toughness on Friction and Wear of Polycarbonate", *Wear*, 258 (2005) 915-923
179. S. Bahadur, L. Zhang, J. W. Anderegg, "The Effect of Zinc and Copper Oxides and Other Zinc Compounds As Fillers on the Tribological Behavior of Thermosetting Polyester", *Wear*, 203 (1997) 464-473
180. A. Paul, P. K. Mandal, A. Samanta, "On the Optical Properties of the Imidazolium Ionic Liquids", *Journal of Physical Chemistry B*, 109 (2005) 9148-9153
181. F. J. Carrión, J. Sanes, M. D. Bermúdez, "Effect of Ionic Liquid on the Structure and Tribological Properties of Polycarbonate-Zinc Oxide Nanodispersion", *Materials Letters*, 61 (2007) 4531-4535
182. J. J. Nainaparampil, B. S. Phillips, K. C. Eapen, J. S. Zabinski, "Micro-Nano Behaviour of DMBI-PF6 Ionic Liquid Nanocrystals: Large and Small-Scale Interfaces", *Nanotechnology*, 16 (2005) 2474-2481
183. D. S. Jacob, L. Bitton, J. Grinblat, I. Felner, Y. Koltypin, A. Gedanken, "Are Ionic Liquids Really a Boon for the Synthesis of Inorganic Materials? A General Method for the Fabrication of Nanosized Metal Fluorides", *Chemistry of Materials*, 18 (2006) 3162-3168

184. Z. L. Wang, X. Y. Kong, Y. Ding, P. X. Gao, W. L. Hughes, R. S. Yang, Y. Zhang, "Semiconducting and Piezoelectric Oxide Nanostructures Induced by Polar Surfaces", *Advanced Functional Materials*, 14 (2004) 943-956
185. X. Chen, X. Zhang, Z. Zhang, J. Liu, Y. Qian, "A Precursor-Growth-Pyrolysis Approach to Two-Dimensional ZnO Micro-Platelets With Hexagonal Morphologies", *Journal of Crystal Growth*, 280 (2005) 244-249

6.1. Análisis de la bibliografía empleada

A continuación se muestra un breve estudio cronológico de las fuentes bibliográficas empleadas, agrupándolas en tres subgrupos:

- Artículos.- Bajo este apartado se muestran las citas a revistas (JCR).
- Libros científicos.
- Otros.- Donde se engloban otras Tesis Doctorales consultadas, manuales técnicos y comunicaciones a congresos.

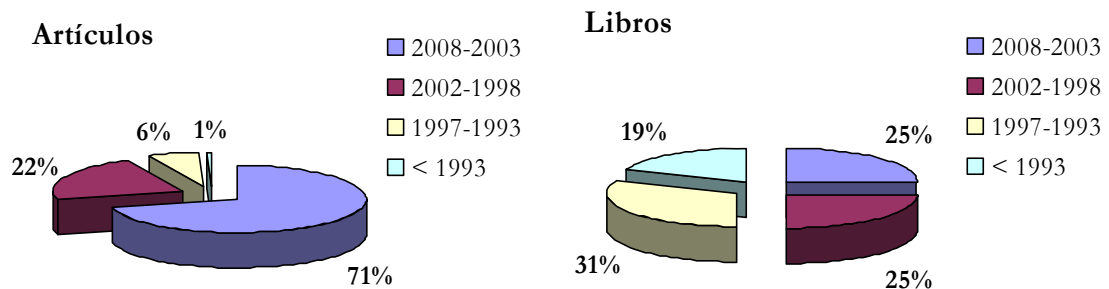


Figura 6.1. Gráficas del reparto temporal de los artículos y libros empleados

En lo referente a los artículos revisados en la realización de esta Tesis, la figura 6.1 muestra que el 71 % de los artículos pertenece a los últimos cinco años. Este porcentaje aumenta hasta el 93 % si se considera el periodo que comprende a los últimos diez años (1998-2008).

En el caso de los libros, el 50 % de los textos científicos empleados corresponden a publicaciones posteriores a 1998. Si bien en este apartado un 19 % de las referencias son de libros anteriores a 1993, éstas corresponden básicamente a libros que a pesar de su antigüedad son de obligada consulta en las temáticas tratadas.

Como se puede comprobar en la figura 6.2, la evolución del total de referencias bibliográficas empleadas en esta Tesis Doctoral indica que el 88 % de todas las referencias hace relación a documentos de los últimos diez años.

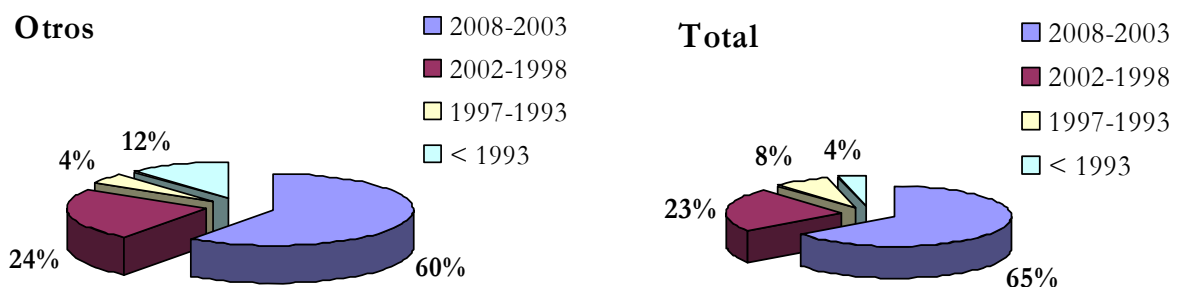


Figura 6.2. Gráficas del análisis temporal de la revisión bibliográfica empleada.

6.2. Publicaciones derivadas de la Tesis

Se presenta en este apartado la producción científica derivada de esta Tesis, dividida en artículos, capítulos de libro y contribuciones a congresos tanto de carácter nacional como internacional.

Artículos

- J. Sanes, J. J. Cervantes, F. J. Carrión, G. Martínez-Nicolás, M. D. Bermúdez, "Mejora de las propiedades tribológicas de poliestireno mediante líquidos iónicos", *Anales de Ingeniería Mecánica*, 15 (2004) 3127-3132
- J. Sanes, F. J. Carrión, M. D. Bermúdez, G. Martínez-Nicolás, "Ionic liquids as lubricants of polystyrene and polyamide 6-steel contacts. Preparation and properties of new polymer-ionic liquid dispersions", *Tribology Letters*, 21 (2006) 121-133
- J. Sanes, F. J. Carrión, M. D. Bermúdez, "New epoxy-ionic liquid dispersions. Room temperature ionic liquid as lubricant of epoxy resin-stainless steel contacts", *E-Polymers*, 5 (2007) 1-12
- F. J. Carrión, J. Sanes, M. D. Bermúdez, "Influence of ZnO nanoparticle filler on the properties and wear resistance of polycarbonate", *Wear*, 262 (2007) 1504-1510
- F. J. Carrión, J. Sanes, M. D. Bermúdez, "Effect of ionic liquid on the structure and tribological properties of polycarbonate-zinc oxide nanodispersion", *Materials Letters*, 61 (2007) 4531-4535
- J. Sanes, F. J. Carrión, A.E. Jiménez, M. D. Bermúdez, "Influence of temperature on PA 6-steel contacts in the presence of an ionic liquid lubricant", *Wear*, 263 (2007) 658-662

Capítulos de libro

- J. Sanes, F. J. Carrión, M. D. Bermúdez, "Caracterización microestructural y comportamiento tribológico de nuevas dispersiones de fluidos iónicos en matrices epoxi". *Proceedings IBERTRIB, III Congreso Ibérico de Tribología*. Universidad do Minho (ISBN: 9729959609). Guimaraes (Portugal) (2005) 1-6
- M. D. Bermúdez, F. J. Carrión, J. Sanes, G. Martínez-Nicolás, "Room-temperature ionic liquids as new lubricants of polymers and polymer nanocomposites", *ADDCON WORLD 2006*. Smithers Rapra, Ltd (ISBN: 1847350038). Reino Unido (2006) 1-8

Contribuciones a Congresos

- J. Sanes, J. J. Cervantes, F. J. Carrión, G. Martínez-Nicolás, M. D. Bermúdez, “Mejora de las propiedades tribológicas de poliestireno mediante líquidos iónicos”. XVI Congreso Nacional de Ingeniería Mecánica. León, 2004
- J. Sanes, F. J. Carrión, M. D. Bermúdez, “Caracterización microestructural y comportamiento tribológico de nuevas dispersiones de fluidos iónicos en matrices epoxi”. III Congreso Ibérico de Tribología (IBERTRIB). Guimaraes (Portugal) 2005
- M. D. Bermúdez, F. J. Carrión, J. Sanes, G. Martínez-Nicolás, “Room-temperature ionic liquids as new lubricants of polymers and polymer nanocomposites”. The 12th International Plastics Additives and Modifiers Conference ADDCON WORLD 2006. Colonia (Alemania)
- J. Sanes, F. J. Carrión, A.E. Jiménez, M. D. Bermúdez, “Influence of temperature on PA 6-steel contacts in the presence of an ionic liquid lubricant”. 16th International Conference on Wear of Materials. Montreal (Canadá) 2007
- F. J. Carrión, J. Sanes, M. D. Bermúdez, A. Arribas, “Propiedades tribológicas de nanocomposites de policarbonato”. IV Congreso Ibérico de Tribología (IBERTRIB). Bilbao, 2007

Conferencia por invitación:

- M.D. Bermúdez, F.J. Carrión, P. Iglesias, A.E. Jiménez, G. Martínez- Nicolás, J. Sanes, “Ionic liquids interactions with surfaces. Applications in tribology and nanotechnology”. Materials Research Society Spring Meeting. San Francisco (EE.UU.), 2008.